

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
JOSÉE RODRIGUE

OXYDATION DE MATÉRIEL LIGNOCELLULOSIQUE PAR LE
SYSTÈME $\text{NaOCl}/\text{NiO}(\text{OH})$

AVRIL 2008

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

La tendance de fabrication actuelle du papier avec de moins en moins de fibres demande une bonne qualité de fibres afin d'atteindre les propriétés physiques exigées. Dans l'industrie, on utilise l'adsorption de polymères sur les fibres pour accroître les propriétés mais cette technique a cependant des limites. Il existe également des méthodes n'ayant pas encore d'applications industrielles tel le greffage de la cellulose avec des polymères hydrophiles et l'oxydation sélective de la surface des fibres. Dans le cadre de cette étude, nous privilégions l'oxydation de la fibre par le système oxydant NaOCl/NiO(OH).

Les divers moyens mentionnés précédemment pour améliorer les propriétés du papier peuvent généralement être utilisés sur la plupart des fournis papetier, sur une portion ou sur la totalité du fourni. Notre étude porte sur l'oxydation des fibres recyclées et sur l'oxydation des fibres de pâte kraft. Dans le cas des fibres recyclées, l'oxydation de la fibre vise à remédier à l'atténuation des forces physiques des fibres due au procédé de recyclage.

Depuis le début des années 90, la production de groupements carboxyliques à la surface de la fibre est reconnue comme un moyen permettant d'augmenter et de créer des liens entre les fibres dans le but d'accroître la force du papier. L'oxydation plus ou moins sélective de divers groupements de matériel lignocellulosique est une des avenues intéressantes. Dans le cadre de ce projet, la méthode utilisée est considérée comme sélective, elle vise l'oxydation des hydroxyles primaires de la cellulose en groupements carboxyliques. Le système utilise l'hypochlorite de sodium comme agent d'oxydation en présence d'hydroxyde d'oxyde de nickel comme catalyseur; l'hydroxyde d'oxyde de nickel est formé par la réaction du dichlorure de nickel hexahydraté en présence de l'hypochlorite de sodium.

Les objectifs de cette étude visaient à adapter l'oxydation de matériel lignocellulosique par l'hypochlorite de sodium catalysée par l'hydroxyde d'oxyde de nickel et à améliorer

les liens fibres à fibres pour accroître les propriétés papetières. Les pâtes étudiées ont été la pâte kraft écrue, la pâte kraft blanchie et la pâte désencrée.

Les paramètres réactionnels étudiés sont le pH, la concentration des réactifs, le temps de réaction et la température. Cette optimisation des paramètres a été effectuée sur une pâte kraft blanchie pour l'obtention d'une longueur de fibres maximum en fonction du dosage des groupements carboxyliques. Les résultats ont montré qu'une réaction de deux heures nécessitait une température de 25°C et qu'un temps de réaction de soixante-dix minutes nécessitait une température de 70 °C.

Les résultats montrent qu'ils existent une relation entre la teneur en groupements carboxyles et les propriétés papetières (longueur de rupture, déchirure, éclatement et le niveau de blancheur). Nous avons évalué également la présence de ces fibres modifiées (0 – 100%) dans diverses formulations de papiers.

L'étude sur la récupération du catalyseur, nous a permis de constater que 80% du chlorure de nickel utilisé pouvait être récupéré et que le catalyseur pouvait être régénéré.

Mots Clés

Oxydation, catalyseur, papier à valeur ajoutée, pâte désencrée, pâte Kraft, pâte thermomécanique, pâte désencrée, hypochlorite de sodium, chlorure de nickel, hydroxyde d'oxyde de nickel, propriétés physiques, blancheur, fibres de renforcements, liaison hydrogène, groupements carboxyliques, liens interfibres.

Remerciements

Je voudrais offrir mes sincères remerciements à certaines personnes sans qui je n'aurais pu mener à bien ce projet de maîtrise. En premier lieu, je désire remercier mon directeur de thèse, le Docteur Claude Daneault, pour son expérience, ses précieux conseils et le soutien exceptionnel qu'il m'a offert. Je tiens aussi à remercier ma co-directrice, madame Tatajana Stevanovic, pour son implication, son expérience et l'encouragement qu'elle m'a témoigné tout au long de ce projet. Je tiens également à remercier plus particulièrement le Docteur Olfa Glaied, pour son implication, sa disponibilité et son écoute. Sans elle, bien des tâches auraient été difficiles à accomplir.

Tous trois m'ont offert une grande disponibilité, ont fait preuve de patience et m'ont offert un soutien moral qui a été très apprécié. Grâce à eux, j'ai pu développé une confiance en moi et mon autonomie afin de réaliser ce projet.

Je remercie également mes collègues à la maîtrise et le personnel du Centre intégré en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignés. Je tiens à remercier de façon particulière monsieur Robert Guimond pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apportée.

Finalement, je voudrais souligner l'appui financier de la chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papier à valeur ajoutée et de la fondation de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je désire par le fait même remercier Kruger pour l'appui qu'il offre année après année aux étudiants à la maîtrise en sciences des pâtes et papiers.

Table des Matières

Résumé.....	ii
Remerciements.....	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviation	xiii
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Approches pour améliorer les propriétés physiques du papier	1
1.1.1 Développement de la surface des fibres	2
1.1.2 Oxydation	3
1.1.2.1 Oxydation par le métapériodate de sodium.....	6
1.1.2.2 Oxydation par le bioxyde d'azote	6
1.1.2.3 Oxydation par le TEMPO	6
1.1.2.4 Oxydation par l'hydroxyde d'oxyde de nickel	7
1.2 Relation entre les groupements carboxyles et les propriétés	8
1.3 Problématique	8
1.3.1 Papier à valeur ajoutée.....	9
1.3.2 Renforcement des liaisons interfibres.....	10
1.4 Objectifs du projet	11
Chapitre 2 - Modification chimique de la surface de la fibre par l'oxydation	13
2.1 Oxydation sélective des fonctions alcools	13
2.1.1 Métapériodate de sodium.....	13
2.1.2 Bioxyde d'azote	14

2.1.3	TEMPO.....	14
2.2	Oxydation par l'hypochlorite de sodium	16
2.3	Oxydation par le système hypochlorite/hydroxyde d'oxyde de nickel	17
2.3.1	Mécanisme réactionnel hypothétique	18
2.3.2	Comparaison entre l'hypochlorite et le système catalytique.....	20
Chapitre 3 - Caractéristiques des pâtes		22
3.1	Pâte Kraft	22
3.2.1	Pâte Kraft écrue	22
3.2.2	Pâte Kraft blanchie	23
3.2.3	Marché de la pâte Kraft	23
3.2	Pâte désencrée.....	24
3.3.1	Marché de la pâte recyclée.....	24
3.3.2	Inconvénients.....	24
3.3.3	Effet du recyclage sur la qualité des fibres	25
3.3	Pâte thermomécanique.....	26
3.4.1	Marché des pâtes mécaniques.....	26
3.4	Contexte socio-économique actuel	27
Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales		29
4.1	Pâtes utilisées.....	29
4.2	Méthode d'oxydation	29
4.3	Dosage des groupements carboxyliques	30
4.4	Mesure de la longueur des fibres et du pourcentage de fines	31
4.5	Propriétés physiques des papiers.....	31
4.4.1	Fabrication des feuilles standards.....	32
4.4.2	Essais physiques des formettes de pâte.....	32
4.4.3	Longueur de rupture.....	32
4.4.4	Éclatement	33
4.4.5	Déchirure	33
4.6	Propriétés optiques.....	34
4.7	Calcul de rendement	35

Chapitre 5 - Résultats et discussions.....	36
5.1 Problématique de la méthode initiale et optimisation des conditions.....	36
5.1.1 Optimisation des conditions de temps et de température	37
5.1.2 Optimisation des conditions de pH.....	41
5.1.3 Optimisation de la concentration des réactifs.....	43
5.1.4 Récupération du catalyseur	44
5.2 Caractérisation de l'oxydation par la spectroscopie infrarouge.....	47
5.3 Cheminement expérimental pour évaluer les effets de l'oxydation.....	48
5.3.1 Longueur de rupture.....	50
5.3.1.1 Pâte Kraft non blanchie	50
5.3.1.2 Pâte Kraft blanchie	51
5.3.1.3 Pâte désencrée	52
5.3.2 Indice d'éclatement.....	52
5.3.2.1 Pâte Kraft non blanchie	53
5.3.2.2 Pâte Kraft blanchie	54
5.3.2.3 Pâte désencrée	55
5.3.4 Indice de déchirure.....	55
5.3.4.1 Pâte Kraft non blanchie.....	56
5.3.4.2 Pâte Kraft blanchie	56
5.3.4.3 Pâte désencrée	57
5.3.5 Niveau de blancheur	58
5.3.5.1 Pâte Kraft non blanchie	58
5.3.5.2 Pâte Kraft blanchie	59
5.3.5.3 Pâte désencrée	60
5.3.5.4 Rendement.....	61
5.3.6 Longueur de fibre.....	62
5.3.7 Groupements carboxyliques	63
5.3.8 Résultats comparatifs des réactions à 25 °C	64
5.3.8.1 Kraft non blanchi.....	64
5.3.8.2 Kraft blanchi.....	65
5.3.8.3 Pâte désencrée	68
5.4 Cas particulier d'une pâte thermomécanique.....	70

Chapitre 6 - Conclusion	73
6.1 Optimisation de la réaction d'oxydation.....	73
6.2 Température de réaction de 65 °C	74
6.2.1 Oxydation de la pâte Kraft non blanchie à 65 °C	74
6.2.2 Oxydation de la pâte Kraft blanchie à 65 °C	75
6.2.3 Oxydation de la pâte désencrée à 65 °C	75
6.3 Température de réaction de 25 °C	77
6.3.1 Oxydation de la pâte kraft non blanchi à 25 °C.....	77
6.3.2 Oxydation de la pâte kraft blanchi à 25 °C.....	78
6.3.3 Oxydation de la pâte désencrée à 25 °C	78
6.4 Oxydation d'un pâte thermomécanique (cas particulier).....	79
6.5 Effet du type de pâte	79
6.6 Effet de la présence de lignine	79
6.7 Coûts	80
6.8 Perspectives	80
Annexe 1 : tableaux des résultats obtenus à haute température	82
Annexe 2 : dosage de l'hypochlorite de sodium dans l'eau de javel	85
Chapitre 7 - Bibliographie.....	87

Liste des Figures

Figure 1.1	Molécules de β -D-glucose non liées.....	4
Figure 1.2	Cellulose	4
Figure 1.3	Trois mécanismes d'oxydation de la cellulose (métapériodate de sodium, Tempo, bioxyde d'azote).....	5
Figure 1.4	Liaisons hydrogènes entre deux groupements carboxyliques.....	11
Figure 2.1	Oxydation de l'alcool primaire par l'action du TEMPO	15
Figure 3.1	Prix de la pâte Kraft blanchie de résineux	23
Figure 3.2	Propriétés du papier en fonction du nombre de cycles de recyclage	26
Figure 3.3	Prix du papier journal livré dans l'Est des États-Unis	26
Figure 3.4	Évolution du prix du papier graphique	27
Figure 5.1	Réponse de surface pour la concentration en acides carboxyliques en fonction du temps et de la température de réaction	39
Figure 5.2	Réponse de surface pour la longueur moyenne de fibres après oxydation en fonction du temps et de la température de réaction	39
Figure 5.3	Concentration en groupements carboxyliques et longueur moyenne de fibre en fonction du pH à une température de 25 °C	42
Figure 5.4	Concentration en groupement carboxyliques et longueur moyenne des fibres en fonction du pH à une température de 65°C	42
Figure 5.5	Dissolution du NiO(OH) par l'acide chlorhydrique.....	44
Figure 5.6	Dissolution du Ni(OH) ₂ par l'acide chlorhydrique	44
Figure 5.7	Spectre infrarouge de la pâte Kraft blanchie oxydée	48
Figure 5.8	Plan expérimental pour la détermination des effets des systèmes d'oxydation sur les propriétés papetières	49
Figure 5.9	Longueur de rupture pour la pâte Kraft non blanchie oxydée	50
Figure 5.10	Longueur de rupture pour la pâte Kraft blanchie oxydée	51
Figure 5.11	Longueur de rupture pour la pâte désencrée oxydée	52
Figure 5.12	Indice d'éclatement pour la pâte Kraft non blanchie oxydée	53
Figure 5.13	Indice d'éclatement pour la pâte Kraft blanchie oxydée	54
Figure 5.14	Indice d'éclatement pour la pâte désencrée oxydée	55

Figure 5.15	Indice de déchirure pour la pâte Kraft non blanchie oxydée	56
Figure 5.16	Indice de déchirure pour la pâte Kraft blanchie oxydée	57
Figure 5.17	Indice de déchirure pour la pâte désencrée oxydée	57
Figure 5.18	Blancheur ISO (%) pour la pâte Kraft non blanchie oxydée	59
Figure 5.19	Blancheur ISO (%) pour la pâte Kraft blanchie oxydée	59
Figure 5.20	Blancheur (%) ISO pour la pâte désencrée oxydée	60
Figure 5.21	Rendement pour les différentes pâtes selon le traitement	61
Figure 5.22	Longueur moyenne des fibres pour les différentes pâtes selon le traitement	62
Figure 5.23	Groupements carboxyliques pour les différentes pâtes selon le traitement	63
Figure 5.24	Oxydation de la cellulose par l'hypochlorite de sodium	63

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Énergie libre associée à différents types de liaisons.....	10
Tableau 5.1	Plan d'expérimentation pour l'optimisation du temps et de température de réaction	38
Tableau 5.2	Valeurs de F et probabilités pour le modèle expliquant les résultats de concentration en acides carboxyliques	40
Tableau 5.3	Valeurs de F et probabilités pour le modèle expliquant les résultats de longueur de fibre.....	41
Tableau 5.4	Acides carboxyliques et rendement en fonction de la concentration des réactifs	43
Tableau 5.5	Nickel récupéré en fonction des conditions de réaction et de l'utilisation d'un lavage acide.....	45
Tableau 5.6	Nickel adsorbé sur les fibres en fonction des conditions de réaction et de l'utilisation d'un lavage acide.....	46
Tableau 5.7	Résultats des différents traitements à 25 °C à la pâte Kraft non blanchie	65
Tableau 5.8	Résultats des différents traitements à 25 °C à la pâte Kraft blanchie.....	66
Tableau 5.9	Résultats des différents traitements à 25 °C de la pâte Kraft blanchie (suite).....	67
Tableau 5.10	Résultats des différents traitements à 25 °C avec la pâte désencrée.....	69
Tableau 5.11	Résultats pour le traitement d'un cas particulier de pâte thermomécanique à 65°C	71

Liste des Équations

Équation 1	$\text{NiCl}_2 + \text{ClO}^- \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ni(OH)}_2 \xrightarrow{?} \text{NiO(OH)}$	18
Équation 2	$\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	18
Équation 3	$\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{C=O} \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{COO}^-$	19
Équation 4	$\text{R}_1\text{CH}_2\text{OH} + 5 \text{OH}^- \longrightarrow \text{R}_1\text{CHO} \longrightarrow \text{R}_1\text{COO}^- + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	19
Équation 5	$P \propto \sqrt{\varepsilon_{\min} * T_{\text{moy}}}$	53

Liste des Abréviation

BrO^-	Ion hypobromite
C2-C3	Lien entre le carbone 2 et le carbone 3 d'un glucose
Cl_2	Chlore
ClO^-	Ion hypochlorite
CO_2	Dioxyde de carbone ou gaz carbonique
COOH	Acide carboxylique ou groupement carboxyle
H_2O	Eau
HCl	Acide hydrochlorique
HOCl	Acide hypochloreux
NaCl	Chlorure de sodium
NaOBr	Hypobromite de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NiCl_2	Chlorure de nickel
Ni(OH)_2	Dihydroxyde de nickel
NiO(OH)	Hydroxyde d'oxyde de nickel
O_2	Oxygène
OH	Alcool ou ion hydroxyle
TEMPO	2,2,6,6-Tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TMP	Pâte thermomécanique

Chapitre 1 - Introduction

Les types de papiers, leurs usages et leurs caractéristiques sont aujourd'hui des plus diversifiés. Des papiers tissus pour l'hygiène personnelle au sac d'emballage brun en passant par le papier que l'on retrouve dans le bac du photocopieur, les journaux, les magazines, les papiers annuaires ou le papier de soie, une caractéristique demeure commune à l'ensemble des produits papetiers : la nécessité de développer et d'améliorer les propriétés physiques des papiers afin de satisfaire aux conditions de production et de transformation de plus en plus exigeantes. L'augmentation de la vitesse des machines, les exigences des imprimeurs et le développement de nouveaux produits performants demandent des fibres avec d'excellentes propriétés physiques. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour améliorer les forces du papier, raffinage de la fibre, adsorption de polymères, greffage de polymères à la surface des fibres, oxydation de groupements fonctionnels etc. Dans le cadre de ce chapitre, nous discuterons de certaines de ces avenues, de la problématique et des objectifs de ce projet.

1.1 Approches pour améliorer les propriétés physiques du papier

Parmi les moyens couramment utilisés dans l'industrie pour augmenter les forces du papier on retrouve entre autres le développement de la surface des fibres par le raffinage [1], l'adsorption de polyélectrolytes [2] sous forme de polyacrylamides, de polyéthylènimines etc. Ces systèmes reposent le plus souvent sur la balance des charges positives et négatives des fibres de la pâte afin d'éliminer les forces de répulsion présentes entre les fibres et promouvoir les forces d'attraction en se liant à la surface des fibres. Des polymères peuvent aussi former des liens covalents [3] avec les fibres, créant ainsi une augmentation de la force des liens interfibres. Il existe des moyens qui permettent également d'augmenter les forces de la pâte via une modification chimique de la surface des fibres, notamment le greffage [4]. L'oxydation de groupements fonctionnels de la cellulose en groupements carboxyles favorisent la formation de ponts hydrogènes entre les fibres, alors que le greffage permet de lier de façon covalente des monomères à la fibre dans le but d'accroître les propriétés intrinsèques de celle-ci. Il est

aussi opportun de mentionner qu'étant donné le lien étroit entre la longueur des fibres et les propriétés mécaniques du papier, entre autres pour ce qui est de la longueur de rupture, il est important que les modifications imposées aux fibres n'engendrent que peu ou préférentiellement pas de coupure des fibres ou de dépolymérisation.

1.1.1 Développement de la surface des fibres

Pour toutes les fibres utilisées dans les papiers, il est nécessaire de développer la surface des fibres afin de leur donner des caractéristiques favorisant les liens interfibres. Depuis longtemps, les scientifiques tentent de modifier la surface des fibres, tout en s'assurant que les propriétés de ces fibres soient préservées [5]. L'interaction aux interfaces, comme les liens interfibres, la force d'une feuille de papier, le mouillage, le taux de pénétration d'un liquide et l'adhésion d'un matériel non polaire, sont contrôlés par la composition chimique et morphologique de la surface de la fibre [6]. En plus de l'influence sur le gonflement de la fibre, la charge des fibres est aussi importante pour l'adsorption des produits chimiques dans la partie humide pendant le drainage que lors du pressage, lors de la formation de liens interfibres ainsi que pendant le séchage [7].

L'étape inévitable dans la production d'une pâte de qualité est d'effectuer le travail nécessaire sur les fibres afin de permettre la fibrillation de ces dernières. Le raffinage permet de déployer dans une certaine mesure les fibrilles, augmentant ainsi la surface spécifique des fibres et les possibilités de liaisons entre deux fibres. Comme le principal groupement chimique participant aux liaisons interfibres est le groupement hydroxyle et que l'augmentation de la surface spécifique des fibres permet de rendre disponible une plus grande quantité de ces derniers, un raffinage adéquat des fibres en favorise la disponibilité [1]. Le développement de la surface des fibres mécaniquement a par contre ses limites : il ne permet pas de modifier la surface de la fibre au niveau chimique, à titre d'exemple l'ajout de groupements fonctionnels qui permettent d'augmenter le potentiel de liaisons même lorsque les fibres sont bien développées.

1.1.2 Oxydation

Dans le processus de fabrication du papier, il se forme entre les fibres des liaisons interfibres quand l'eau se retire du réseau de fibres. Les propriétés de résistance du papier dépendant essentiellement de la mesure dans laquelle cette tendance au retrait des fibres peut agir en rétrécissant l'ensemble du réseau. La surface relative de liaison est donc un paramètre fondamental de la structure du papier. Pour accroître le pourcentage de la surface des fibres qui participe aux liaisons interfibres, une oxydation de divers groupements fonctionnels en groupements carboxyliques permet d'améliorer les liens interfibres.

Les groupements hydroxyles et les groupements réducteurs terminaux constituent les sites les plus susceptibles à une attaque oxydante et l'abondance de ceux-ci sur la chaîne cellulosique permet plusieurs types de modifications chimiques tel qu'estérification, oxydation, éthérification etc.[8]. Les réactions d'oxydation ont pour but d'oxyder les fonctions alcools présentes à la surface de la cellulose en groupements carboxyles et carbonyles. Suivant les conditions, la réaction peut porter sur :

- a) Les fonctions alcools primaires (préférentiellement) en les transformant en fonctions aldéhydes, puis éventuellement en fonctions acides carboxyliques, sans qu'il y ait coupure de la chaîne moléculaire;
- b) Les fonctions alcools secondaires, donnant des fonctions cétones;
- c) Les fonctions alcools secondaires, avec ouverture des cycles et formation de fonctions aldéhydes, puis parfois des fonctions acides[9].

Dans le dernier cas, l'ouverture des cycles cellulosiques fragilise les chaînes moléculaires et peuvent entraîner une dépolymérisation de la cellulose, spécialement en milieu alcalin.

Dans la gamme des agents oxydants, quelques-uns sont véritablement spécifiques à la cellulose ou à un site particulier de la cellulose. Par exemple, le métapériodate de

sodium, le bioxyde d'azote et le TEMPO. Les éventuelles réactions d'oxydation de la cellulose, sont résumées dans la Figure 1.3 [10].

Plusieurs oxydants moins sélectifs que les précédents produisent différentes combinaisons de groupes carboxyles et carbonyles sur la cellulose. Citons en exemple, le chlore, le bioxyde de chlore, l'hypochlorite de sodium, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Sous dépendance du pH, ces agents oxydent les groupements hydroxyles en aldéhydes, en cétones, en groupements carboxyles et dépolymérisent les polysaccharides.

Pour bien comprendre les effets des divers agents d'oxydation appliqués à la cellulose, il est utile de préciser que les alcools primaires de la cellulose sont ceux qui sont fixés aux carbones C6 de chaque molécule de glucose formant la cellulose. La Figure 1.1 [11] montre deux molécules de β -D-glucose non liées avec les carbones numérotés, et la Figure 1.2 [11] montre la structure de la cellulose.

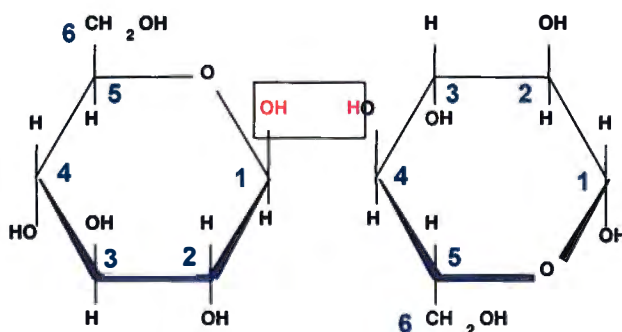


Figure 1.1 Molécules de β -D-glucose non liées

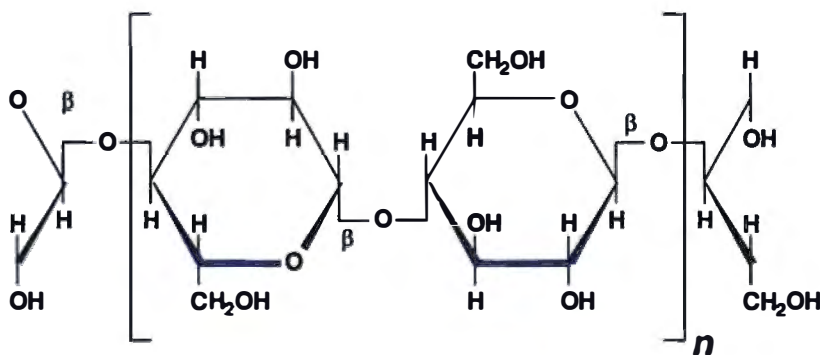


Figure 1.2 Cellulose

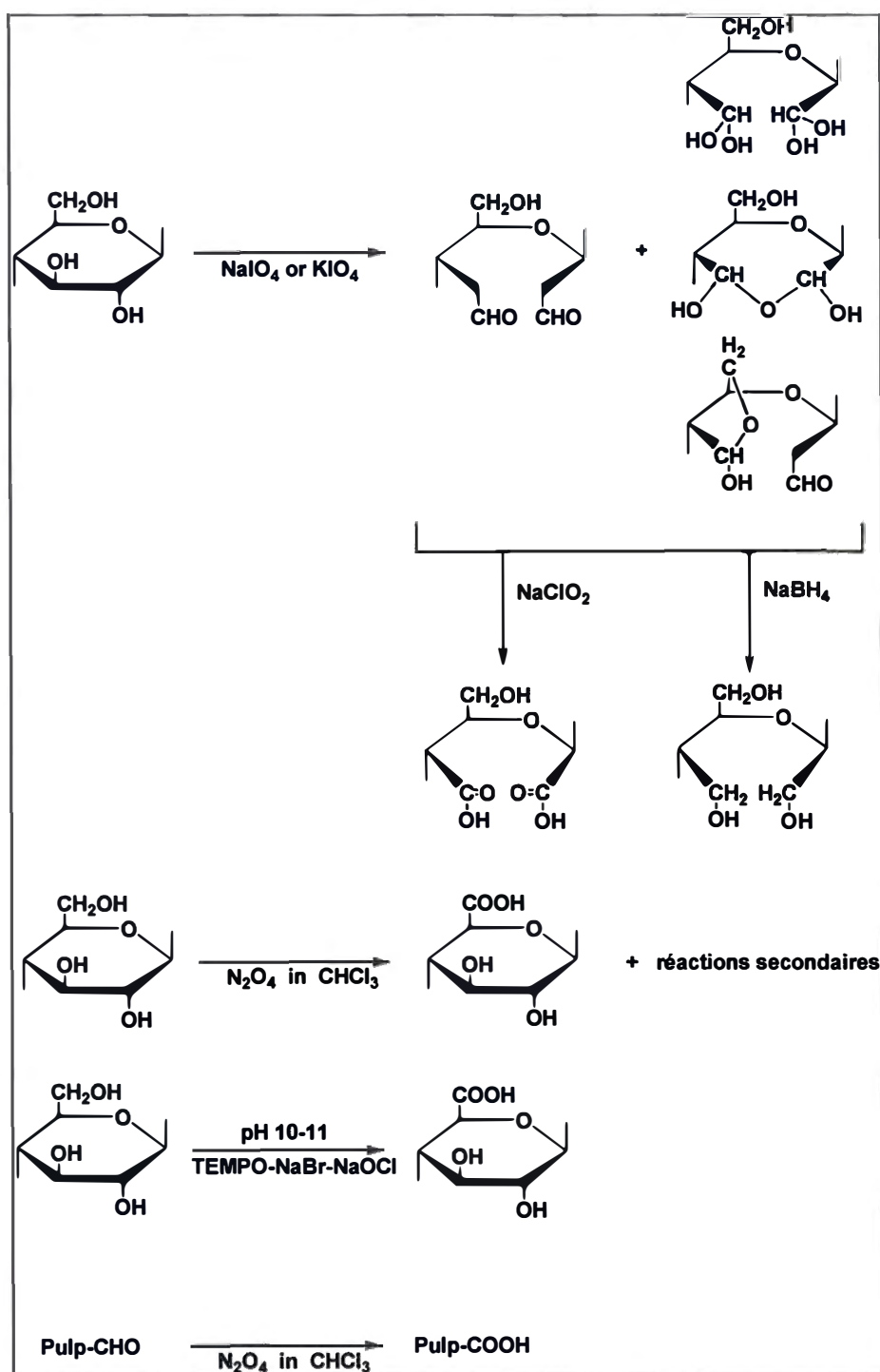


Figure 1.3 Trois mécanismes d'oxydation de la cellulose (métapériodate de sodium, Tempo, bioxyde d'azote)

Le bioxyde de chlore, entre autre, est un agent peu efficace, il a peu ou pratiquement pas d'effets sur les groupements réducteurs terminaux, tandis que l'hypochlorite, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène oxydent plus de manière non spécifique la cellulose.

Parmi tous ces procédés d'oxydation, nous nous sommes intéressés dans notre étude aux procédés d'oxydation spécifiques.

1.1.2.1 Oxydation par le métapériodate de sodium

L'oxydation de la cellulose par le métapériodate de sodium introduit principalement des groupements aldéhydes avec ouverture du cycle en position C2 et C3. Théoriquement les oxycelluloses au métapériodate ont la possibilité de former des liens covalents interfibres et intrafibres [27]. Le principal verrou de l'utilisation de cette méthode à l'échelle industrielle vient de la difficulté de récupérer l'iode en fin de réaction sans occasionner d'opérations coûteuses.

1.1.2.2 Oxydation par le bioxyde d'azote

L'oxydation avec le bioxyde d'azote (N_2O_4) permet de convertir sélectivement l'alcool primaire de la cellulose en acide carboxylique. Cependant, les réactions secondaires sont inévitables pendant cette oxydation. En effet, le clivage de la liaison C2-C3 du cycle cellulosique permet la formation des aldéhydes et provoque la fragilisation de la fibre [29]. L'oxydation poussée de l'aldéhydes provoque une dépolymérisation de la chaîne ce qui se traduit par une diminution plus au moins importante du degré de polymérisation et par conséquent de la longueur des fibres.

1.1.2.3 Oxydation par le TEMPO

La cellulose contient des fonctions alcools primaires et alcools secondaires et, il est très difficile de réaliser des réactions sélectivement sur l'une ou l'autre de ces fonctions. L'utilisation de radicaux nitroxydes a récemment été introduite dans la chimie de la cellulose pour effectuer des oxydations sélectives d'alcools primaires en présence

d'alcools secondaires. L'étude de l'oxydation de la pâte à papier par l'hypochlorite de sodium, catalysée par le radical 2,2,6,6-tétraméthyléthylpipéridine-1-oxyle (connu sous la nom TEMPO) [9,10,12,13] a fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années. Il a été démontré que l'optimisation des conditions opératoires de la réaction, peut permettre le contrôle du degré d'oxydation des alcools primaires en acide carboxylique avec le rendement voulu.

Spécialement pour le cas la pâte désencrée, les études ont montrés que «l'oxydation TEMPO» permet d'améliorer significativement les propriétés papetières [12-13].

1.1.2.4 Oxydation par l'hydroxyde d'oxyde de nickel

L'hydroxyde oxyde de nickel est connu pour sa capacité d'oxyder différents composés organiques, tels que les alcools, les aldéhydes, les phénols... L'oxydation est réalisée dans un rapport d'une équivalence stœchiométrique de réactifs. Seules très peu études ont démontrées la faisabilité de l'oxydation en utilisant une quantité catalytique d'hydroxyde oxyde de nickel et ce en présence de l'hypochlorite de sodium (5 %). Weijlard [14,38] a rapporté le premier exemple en 1945. La nicotine et la vitamine C ont été oxydées en utilisant une quantité catalytique d'un sel de nickel (II) (3-5 mol %) en présence d'un excès d'hypochlorite de sodium. En 1996, Bekkum et son équipe [14,6] ont étudiés l'oxydation des alcools de différents sucres en acides carboxyliques par l'hydroxyde oxyde de nickel et en présence d'hypochlorite de sodium.

En effet, la littérature offre une maîtrise des conditions opératoires des réactions d'oxydation de différents composés organique par l'hydroxyde oxyde de nickel dans des équivalences stœchiométriques. En revanche, les conditions catalytiques des réactions analogues sont très peu explorées.

Récemment, Miller et son équipe [14-3] ont présenté une méthode efficace et pratique pour l'oxydation catalytique des alcools, aldéhydes et α , β - acide carboxylique non saturé. La réaction a été réalisée en présence d'un excès d'hypochlorite de sodium commercial (solution aqueuse 5 %) et d'un sel de nickel (II) dans des conditions

catalytiques (2,5 % NiX_2). L'oxyde hydroxyde de nickel a été synthétisé dans une approche nanométrique (~ 4 nm). Ainsi, la grande surface spécifique de la particule a permis la catalyse hétérogène de l'oxydation de différents composés organiques. La limitation du nombre de réactifs, la possibilité de récupération du catalyseur (particules solides), ainsi que les conditions opératoires relativement simples ont contribué à qualifier cette réaction "d'oxydation simple, pratique et verte".

Un intérêt particulier a été porté aux réactions d'oxydation contrôlée des fonctions alcools présentes à la surface de la cellulose, dans des conditions catalytiques. Les avantages de cette oxydation ont encouragé l'adaptation de cette méthode d'oxydation à la pâte à papier. Cette étude fera l'objet principal de ce travail.

1.2 Relation entre les groupements carboxyles et les propriétés

Dans un contexte de papiers à valeur ajoutée et de réduction de la masse fibreuse la relation groupements carboxyliques versus propriétés est très importante. Les fibres ont une composition chimique (cellulose, hémicelluloses, lignine) de surface très complexe, ce qui influence les liens moléculaires [15]. L'adhésion entre les fibres dépend du nombre de contacts entre chacune et du nombre de sites où un lien peut être créé. Il a été démontré que l'introduction sélective des groupements carboxyliques sur la surface externe de la fibre permet d'améliorer la force de cohésion interfibres [17]. De plus, les groupements carboxyliques se dissocient dans l'eau et favorisent le gonflement de la fibre, augmentant la flexibilité de celle-ci, et ainsi sa conformabilité [16]. Les groupements carboxyliques favorisent de plus les liaisons hydrogènes, d'où vient la plus grande partie de la force du papier, et contribuent de façon importante à la force du papier lorsqu'ils sont introduits de façon sélective [17]. Il est possible d'accroître le contenu en groupements carboxyles par des réactions d'oxydation.

1.3 Problématique

Étant données que le secteur économique se retrouve en forte difficulté, avec le prix des matières premières et de l'énergie qui augmentent alors que le prix des papiers et des

cartons stagne, l'innovation devient une priorité. À titre de solutions, la fabrication de papiers à valeur ajoutée (couché, chargé etc.), la fabrication de papiers bioactifs, l'utilisation accrue de pâtes désencrées dans des papiers autres que les papiers de commodité se veulent des voies. L'utilisation de pâtes désencrées est par contre difficile compte tenu des forces papetières de ces fibres et la présence de l'encre résiduelle.

1.3.1 Papier à valeur ajoutée

Un papier à valeur ajoutée se définit comme un papier dont les caractéristiques d'imprimabilité et de surfaces ont été améliorées comparativement au papier journal. Ces améliorations peuvent inclure la modification des fibres lignocellulosiques, l'ajout de charges minérales et de produits chimiques dans la feuille ou à la surface et le blanchiment des fibres (propriétés optiques) [18]. L'utilisation de fibres recyclées dans la fabrication de papier peut même être considérée comme un type de papier à valeur ajoutée, comme le soutient la fondation Greenpeace [19]. Par contre, la force des fibres recyclées et la présence d'encre résiduelle ne favorisent pas l'emploi de celles-ci dans des papiers à valeur ajoutée de haut de gamme.

D'autre part, dans bon nombre de secteurs de fabrication manufacturière ou industrielle, la fabrication d'un produit à valeur ajoutée est une façon d'améliorer la rentabilité du procédé en ajoutant une opération supplémentaire économique sur le produit [20]. C'est une tendance actuellement remarquée dans l'industrie, cette tendance est de plus très présente dans la transformation du bois, où l'on privilégie par exemple les bois structuraux d'ingénierie aux bois de constructions ordinaires et les produits de seconde transformation comme les bois de parquets [21]. Sur un papier, la production d'un papier pour une application spécialisée où un prix plus élevé est justifié par des caractéristiques hors du commun telles que la possibilité de détecter des substances, est un moyen d'augmenter la rentabilité de celui-ci. Dans d'autres circonstances, des propriétés mécaniques et physiques particulières telles que l'indice de déchirure, la résistance à l'humidité ou la couleur par exemple, seules ou en combinaison avec d'autres caractéristiques, associées à une utilisation particulière sont des sources de valeur supplémentaire du papier.

1.3.2 Renforcement des liaisons interfibres

Les principaux liens interfibres qui s'établissent pendant la formation et le séchage du papier sont les liens hydrogène. Les liaisons hydrogène sont des liaisons près de 20 fois plus faibles que les liaisons covalentes, mais environ 5 fois plus fortes que les interactions électrostatiques du type «force de van der Waals» d'après leur énergie de liaison évaluée d'après l'énergie libre libérée lors de la formation des différentes liaisons[22]. Le tableau suivant montre l'énergie associée aux différents types de liaisons [22] :

Tableau 1.1 Énergie libre associée à différents types de liaisons

Type de liaison	Énergie (Kcal/mol)
Covalente	-50 à -100
Ionique	-80 à -1
Hydrogène	-3 à -6
Van der Waals	-0,5 à -1
Hydrophobe	-0,5 à -3

Plus la libération d'énergie est importante lors de la formation d'une liaison, plus la liaison sera stable étant donné qu'il faut fournir la même quantité d'énergie pour briser la liaison [22].

Pour qu'une liaison hydrogène puisse s'établir, il faut être en présence de molécules polarisées, dont un «donneur» de liaison hydrogène et un «accepteur». Le donneur est une molécule porteuse d'un atome hydrogène (amines, alcools, thiols), l'accepteur est une molécule (comportant un atome d'azote, d'oxygène ou de fluor) porteuse de doublets libres. Le cas le plus courant est celui de l'eau. Ainsi, les électrons de la liaison

covalente O-H se retrouvent légèrement éloignés de H et rapprochés de O : le doublet libre d'électrons de O prend de l'espace et crée un angle inférieur à 180° formé par H-O-H, manifestation de la polarisation de la molécule. La molécule, ainsi polarisée de façon permanente, se lie à ses voisines par attraction dipolaire [23].

Dans le cas du papier en général, on considère que seuls les groupements hydroxyles participent aux ponts hydrogènes et par conséquent aux liens interfibres [15]. La force du papier dépend donc des liens qui s'établissent entre les fibres, lesquels sont presque exhaustivement des liaisons hydrogènes créées par les groupements hydroxyles de la cellulose. Il est donc logique de tenter de renforcer le papier en améliorant les possibilités de liaisons hydrogènes. L'oxydation des groupements hydroxyles permet à elle seule de doubler le potentiel de liaison donné par les alcools primaires s'ils sont tous oxydés en acides carboxyliques. La figure 1.2 montre les liens hydrogènes établis par 2 groupements carboxyliques entre eux [24].

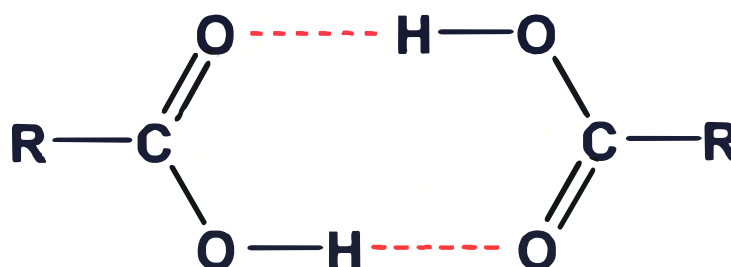


Figure 1.4 Liaisons hydrogènes entre deux groupements carboxyliques

1.4 Objectifs du projet

Considérant que le type de lien interfibre le plus important dans la fabrication du papier est le lien hydrogène, que des liens hydrogènes devraient permettre une augmentation de la force du papier et que la présence de groupements carboxyliques favorise les liaisons hydrogènes, l'avenue de l'oxydation de la fibre pour créer plus de groupements carboxyliques sera explorée. Corte [25] mentionne qu'il n'y a que 2% des groupements hydroxyles qui prennent part aux liaisons hydrogène et Barzyk [17] a montré que le

groupement qui favorise le plus ces liaisons est le groupement carboxylique. L'introduction des groupements carboxyliques se fera en visant l'oxydation des groupements hydroxyles primaires de la cellulose.

L'objectif principal de ce projet est d'accroître significativement les propriétés mécaniques du papier via une réaction d'oxydation de la pâte à l'aide du système hydroxyde d'oxyde de nickel/hypochlorite de sodium. L'objectif secondaire est l'étude des fibres oxydées utilisées comme fibres de renforcement dans la pâte. En résumé, la présente étude vise la modification chimique de la surface des fibres de pâte Kraft et de pâte désencrée par l'oxydation catalytique des alcools primaires de la cellulose par le système susmentionné. Cette modification chimique de la surface de la fibre visera l'augmentation de la concentration en groupements carboxyliques de la pâte de façon à augmenter les propriétés papetières.

Chapitre 2 - Modification chimique de la surface de la fibre par l'oxydation

L'oxydation est l'un des moyens qui permet de modifier chimiquement la surface de la fibre. Il existe des moyens plus ou moins sélectifs d'oxyder les fibres lignocellulosiques. Les méthodes qui permettent d'oxyder uniquement les groupements hydroxyles de la cellulose sont généralement des moyens sélectifs et catalytiques. Le système catalytique étudié dans le cadre de ce projet est l'hydroxyde d'oxyde de nickel en présence de l'hypochlorite de sodium. Le nickel (II) est un composé non soluble dans l'eau. Cette nanoparticule (~4-5 nm) a une grande surface spécifique permettant l'oxydation efficace d'une large gamme de composés organique.

2.1 Oxydation sélective des fonctions alcools

L'un des principaux problèmes rencontrés lors de l'oxydation de la cellulose est la difficulté à produire un matériel possédant de bonnes propriétés physiques.

L'utilisation d'un catalyseur avec une quantité stœchiométrique d'un cooxydant constitue une réaction commune d'oxydation des alcools. La réaction d'oxydation des groupements alcools primaires des hydrates de carbone est une réaction importante, et les alcools primaires et secondaires présentant une forte similarité, elle ne peut être accomplie avec n'importe quel oxydant. Plusieurs réactions très sélectives ont été développées pour être spécifiques aux alcools primaires des polysaccharides [26].

2.1.1 Méta périodate de sodium

L'oxydation au méta périodate de sodium, est une oxydation très sélective pour transformer des groupements 1,2-dihydroxyl (glycol) en aldéhydes, sans entraîner de réactions secondaires. Lorsque l'oxydation au méta périodate est appliquée à la cellulose, il y a un clivage du lien entre C2-C3 du glucose et formation de dialdéhydes de cellulose (DAC) [27,28]. Selon les conditions, l'oxydation par cette méthode peut être accompagnée d'une dépolymérisation et entraîner une oxydation excessive [29].

L'oxydation au métapériodate est une réaction complexe, puisqu'elle s'effectue graduellement à partir de la région amorphe de la cellulose jusqu'à la région cristalline. Un temps de réaction plus long et une concentration de réactifs plus élevée sont nécessaires pour que la réaction ait un accès aux sites internes de la cellulose. La lignine présente dans la pâte peut réagir avec le métapériodate, la lignine catalysant la réaction de dégradation. Ainsi, une pâte contenant de la lignine sera dégradée plus rapidement que le coton pur [30].

2.1.2 Bioxyde d'azote

Une méthode permettant d'oxyder facilement la cellulose en utilisant le dioxyde d'azote (NO_2) a été développée par Yackel et al. [31]. Cette réaction peut être contrôlée pour produire une cellulose avec différentes concentrations de groupements carboxyles. Même avec une forte oxydation, la cellulose reste fibreuse et non friable, contrairement à d'autres méthodes qui dégradent physiquement la fibre. Cette réaction d'oxydation consiste en un premier temps à dissoudre la cellulose dans l'acide phosphorique en présence de nitrite de sodium. Le milieu acide forme «*in situ*» le dioxyde d'azote. Cette oxydation n'est pas sélective et introduit selon les conditions des cétones par l'oxydation des alcools secondaires. Normalement, les alcools primaires sont plus rapidement oxydés que les alcools secondaires. Par contre, s'il y a une présence de NO^+ , c'est l'inverse qui se produit, car il y a une stabilisation du carbocation du carbone portant l'alcool secondaire [32]. Malgré les difficultés d'application industrielle liées à la non sélectivité de l'oxydation et la variabilité des groupements produits selon les conditions en présence, l'oxydation avec l'oxyde d'azote demeure l'un des meilleurs choix pour produire des acides polyuroniques à partir de polysaccharides plutôt qu'à partir de la cellulose proprement dite.

2.1.3 TEMPO

De Nooy, en 1994, a développé une méthode permettant l'oxydation sélective des hydroxyles primaires de l'amidon de pommes de terre en groupements carboxyliques, ceci par l'utilisation de l'hypobromite de sodium (NaOBr) comme agent oxydant en présence d'un médiateur, le radical stable 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy

(TEMPO) [33]. Cette méthode est basée sur la régénération de l'agent oxydant, soit l'hypobromite de sodium (NaOBr) par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et le bromure de sodium (NaBr). L'ajout d'hypochlorite régénère *«in situ»* l'agent oxydant. Le succès de cette méthode dépend de l'accessibilité des groupements hydroxyles et de la cristallinité du produit de départ [34]. L'oxydation transforme l'alcool primaire en aldéhyde suivi par l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique. Les aldéhydes déjà présents dans le polysaccharide sont également transformés en acides carboxyliques [35].

La figure 2.1 [36] présente la réaction stœchiométrique de l'oxydation de l'alcool primaire par le TEMPO.

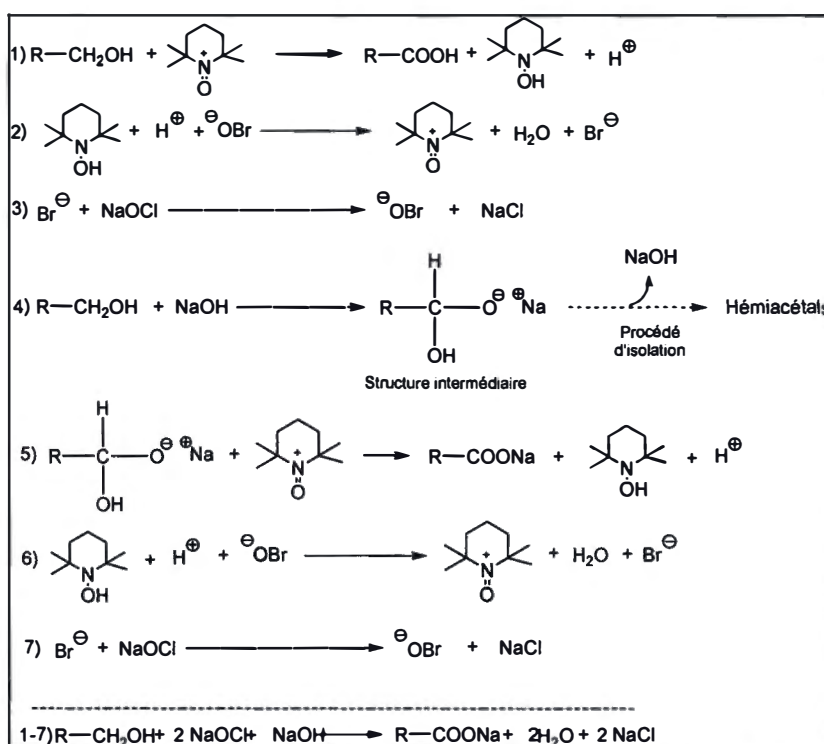


Figure 2.1 Oxydation de l'alcool primaire par l'action du TEMPO

Cette méthode d'oxydation a récemment été appliquée à la pâte désencrée et a permis d'obtenir des gains significatifs pour ce qui est de la teneur en acides carboxyliques [12,13]. Selon cette étude, le TEMPO en milieu alcalin et en présence de bromure de sodium (NaBr) et d'hypochlorite de sodium (NaOCl), oxyde l'alcool primaire en acide

carboxylique, le pH optimum de la réaction se situant aux alentours de 10,5 [12]. Leroux a montré que la longueur de rupture peut être augmentée de 50 à 75% dépendamment de la charge de réactifs dans les cas où aucun blanchiment n'est fait. L'indice de déchirure suit la tendance à laquelle on peut s'attendre, on observe une diminution de l'indice de déchirure conjointement à une augmentation de la longueur de rupture. Elle a également observée que l'utilisation du TEMPO cause une diminution du niveau de blancheur entre 5 et 20 points selon la charge de réactifs.

De plus, les travaux de Le Roux [37] sur une pâte thermomécanique (TMP) ont montré que les propriétés physiques pouvaient être améliorées en mélangeant une proportion de pâte oxydée avec une pâte non traitée.

2.2 Oxydation par l'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium a la propriété d'oxyder la lignine, les matières extractibles, la cellulose et les hémicelluloses dans la pâte à papier. L'hypochlorite est un agent non spécifique qui attaque la cellulose en plusieurs points. Lorsque l'hypochlorite réagit avec la cellulose, trois types de réactions surviennent

- a) Transformation de groupements hydroxyles en groupements carbonyles
- b) Oxydation de groupements carbonyles en groupements carboxyles
- c) Dépolymérisation de la cellulose

L'action maximale de dégradation ainsi que la formation de groupements carbonyles et carboxyles se situe dans l'intervalle de pH 6 et 7, l'acide hypochloreux prédominant. L'attaque majeure d'une solution d'hypochlorite sur la cellulose s'effectue sur les atomes de carbone 2, 3 et 6 de la chaîne pour former des groupements carbonyles et carboxyles. Des scissions de chaîne apparaissent également en position 1 et 2, 2 et 3; ouvrant la possibilité aux liaisons de type acétale. Dans les procédés de blanchiment avec des solutions d'hypochlorite, on constate des variations importantes d'acidité entre le début et la fin du traitement. Ce phénomène présente de graves inconvénients, en particulier, une augmentation importante de la consommation d'agent de blanchiment et

une dégradation de la cellulose avec un affaiblissement des fibres, d'où une diminution des caractéristiques physiques de la pâte. On peut remédier à cet inconvénient en ajoutant de la soude. Des pH supérieurs à 9 favorisent une oxydation douce, moins drastique, de la cellulose. Une partie du chlore présent seulement contribue à la formation des groupements carbonyles et carboxyles. La température est un autre variable importante, une température élevée entraîne une réaction d'oxydation moins efficace pour une consommation d'hypochlorite identique ou même plus forte. Industriellement, on utilise des températures de l'ordre de 40 °C pour une concentration en pâte de 4 à 6%.

L'addition d'ions métalliques au système peut accélérer la réaction d'oxydation et la dépolymérisation de la cellulose. Par contre, chaque ion possède ses effets caractéristiques et synergétiques de catalyse sur la réaction d'oxydation.

2.3 Oxydation par le système hypochlorite/hydroxyde d'oxyde de nickel

Dans le cadre de notre projet, nous étudions le système catalytique d'oxydation hypochlorite/hydroxyde d'oxyde de nickel. L'hydroxyde d'oxyde de nickel est formé à partir du chlorure de nickel en présence de l'hypochlorite de sodium. La figure 2.2 schématise l'action du système catalytique, qui permet d'oxyder les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones [38].

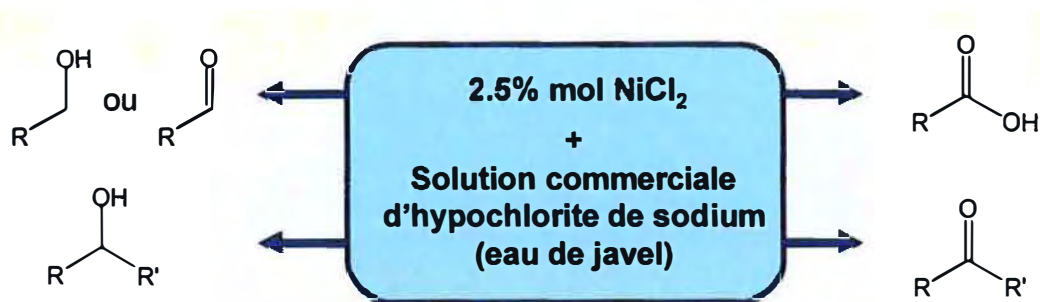


Figure 2.2 Oxydation des alcools primaires et secondaires

Grill et al. [38] ont démontré qu'il est possible d'oxyder les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones en utilisant le système chlorure de

nickel/hypochlorite à une concentration de 2,5% molaire de la quantité des alcools primaires ou secondaires que l'on désire oxyder. La présence d'hypochlorite de sodium avec le chlorure de nickel permet de former un catalyseur dont les particules sont de dimension nanoscopique, soit environ 4 nm, de couleur noire, insolubles dans l'eau, mais solubles en milieu acide [38]. L'hydroxyde d'oxyde de nickel permet une catalyse hétérogène de la réaction d'oxydation des chaînes de cellulose notamment les groupements hydroxyles.

L'hydroxyde d'oxyde de nickel est connu comme un oxydant puissant. Son usage est bien connu dans le domaine des réactions d'oxydo-réduction, utilisant des électrodes [39,40,41]. Un autre usage bien connu de l'hydroxyde d'oxyde de nickel est dans les batteries rechargeables, toujours sous forme d'électrode [42]. L'hydroxyde d'oxyde de nickel occasionnellement appelé peroxyde de nickel est utilisé pour l'oxydation de substances diverses dont la vitamine C [43], la nicotine [43] et diverses substances organiques dont des sucres [44]. Les premières utilisation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel remonte au début du siècle dernier, un brevet décrivant l'oxydation des hydrocarbures aromatiques présentant un groupement méthyle a été présenté [45]. Les utilisations similaires à celle que l'on propose dans notre projet de recherche sont pratiquement absentes de la littérature.

2.3.1 Mécanisme réactionnel hypothétique

Le mécanisme réactionnel permettant d'obtenir l'hydroxyde d'oxyde de nickel à partir du chlorure de nickel et de l'hypochlorite de sodium est absent de la littérature. Nous avons toutefois tenté de comprendre ou du moins d'expliquer en partie les réactions présentes entourant la formation et la transformation du catalyseur qu'est l'hydroxyde d'oxyde de nickel. L'équation 1 représente notre hypothèse émise à partir des observations obtenues en laboratoire :



Équation 1 Mécanisme hypothétique de formation du catalyseur

L'hydroxyde d'oxyde de nickel est obtenu en ajoutant une solution d'hypochlorite de sodium à du chlorure de nickel dissout dans l'eau; on observe alors la formation d'une substance noire nanoparticulaire en suspension dans l'eau. L'hypothèse émise est la suivante : la formation d'hydroxyde d'oxyde de nickel passerait par la formation du dihydroxyde de nickel (précipité vert pâle). Cette hypothèse s'appuie sur le fait que le mélange, en s'opacifiant, présente pendant quelques secondes une teinte vert pâle caractéristique du dihydroxyde de nickel avant de prendre sa coloration noire finale. La littérature fait état de la réaction réversible concernant la formation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel à partir du dihydroxyde de nickel (équation 2) [46].



Équation 2 Relation entre le dihydroxyde de nickel et l'hydroxyde d'oxyde de nickel

À la fin de la réaction d'oxydation la coloration noire caractéristique à l'hydroxyde d'oxyde de nickel peut être éliminée par ajout d'acide déplaçant l'équilibre dans le sens de la formation du dihydroxyde de nickel, composé soluble. Cependant, l'adsorption partielle du dihydroxyde de nickel sur la fibre a été constatée dans des cas.

La figure 2.3 présente le mécanisme d'adsorption de l'hydroxyde d'oxyde sur la fibre et sa transformation lors du lavage de la pâte en milieu acide

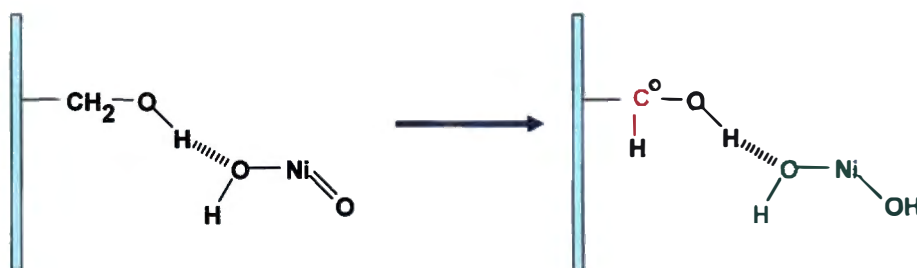


Figure 2.3 Hypothèse de transformation du catalyseur l'ajustement du pH en fin de réaction

Compte tenu du fait que nous ne connaissons pas entièrement les mécanismes qui entrent en jeu pour cette transformation, on peut cependant en déduire que la réaction qui a lieu

sur la pâte correspond à la forme générale typique d'une réaction d'oxydation pour un alcool secondaire (équation 3) [46] et d'une réaction d'oxydation d'un alcool primaire (équation 4).



Équation 3 Réaction partielle de l'oxydation de la cellulose



Équation 4 Réaction globale d'oxydation de la cellulose en milieu alcalin

L'hypochlorite de sodium est nécessaire à l'obtention du catalyseur, l'hydroxyde d'oxyde de nickel.

2.3.2 Comparaison entre l'hypochlorite et le système catalytique

Les possibilités d'oxydation de la cellulose par l'hypochlorite sont diverses étant donné que l'hypochlorite de sodium est un oxydant non sélectif. Il peut oxyder les alcools primaires et secondaires, mais il peut aussi poursuivre l'oxydation au-delà, provoquant l'ouverture du cycle de la cellulose [47], ce qui permet l'introduction de deux groupements carboxyliques de plus sur une même molécule de glucose, comme le montre la figure 2.4.

Par contre, le système catalytique utilisant l'hydroxyde d'oxyde de nickel est sélectif [38] et permet l'oxydation sélective des alcools primaires en acides carboxyliques et l'oxydation des alcools secondaires en cétones. Selon les conditions, l'oxydation avec l'hypochlorite de sodium peut conduire à une plus forte teneur en acides carboxyliques que la méthode catalytique mais une ouverture du cycle n'est pas évitable. Généralement l'ouverture du cycle cellulosique conduit à une fragilisation de la fibre qui a pour conséquence l'affaiblissement des propriétés papetières. Cette ouverture se produit lorsque l'oxydation se produit à un pH inférieur à 9.

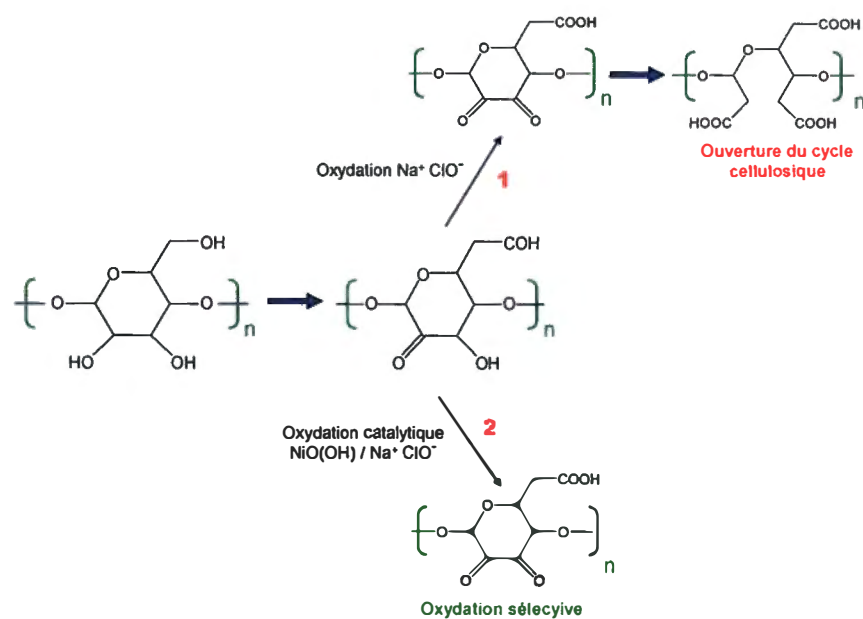


Figure 2.4 Hypothèse d'oxydation de la cellulose par l'hypochlorite de sodium et le système catalytique

Chapitre 3 - Caractéristiques des pâtes

Des essais ont été réalisés sur plusieurs types de pâtes : pâte thermomécanique, pâte Kraft écrue et blanchie et pâte désencrée. Nos premiers essais sur l'oxydation des groupements hydroxyles primaires de la cellulose ont été réalisés sur une pâte Kraft blanchie compte tenu qu'elle est constituée à plus de 95% de cellulose. Le choix d'une pâte relativement purifiée est important afin d'éviter les interférences avec la lignine et l'hémicellulose. Ainsi, l'oxydation de la cellulose de la pâte kraft permettra l'optimisation des conditions opératoires de ces réactions.

Nous avons donc procédé au développement et à l'optimisation de l'application du système d'oxydation (hydroxyde d'oxyde de nickel/hypochlorite) sur cette pâte. Nous avons également évalué l'effet de notre système sur une pâte Kraft non blanchie. Pour des fins de comparaisons avec la méthode d'oxydation sélective au TEMPO, nous avons appliqué notre système d'oxydation à la pâte désencrée [12] et effectué des essais préliminaires sur une pâte thermomécanique [13].

3.1 Pâte Kraft

Le procédé Kraft est le principal procédé chimique utilisé pour l'obtention de pâte, ce à l'échelle mondiale selon l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques [48]. La mise en pâte consiste à séparer les fibres de cellulose de la lignine en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium afin de dissoudre la lignine.

3.2.1 Pâte Kraft écrue

La pâte Kraft écrue ou non blanchie est la pâte à la sortie du lessiveur, raffinée, lavée, tamisée dont le niveau de blancheur se situe de 25 à 30 % ISO. Elle contient normalement au plus 5% de lignine résiduelle. La coloration importante de la pâte est due à la lignine résiduelle, qui sera éliminée graduellement par un blanchiment.

3.2.2 Pâte Kraft blanchie

La pâte Kraft blanchie a subi une séquence de blanchiment dont les étapes de délignification sont majoritairement au bioxyde de chlore [DEDEDP]. Le blanchiment a permis de réduire le taux de lignine résiduelle inférieur à 1% pour un niveau de blancheur de 90% ISO.

3.2.3 Marché de la pâte Kraft

Depuis 2001, le prix de la pâte Kraft blanchie a augmenté graduellement pour atteindre les 750\$/tonne au second trimestre de 2006 [49] (figure 3.1).

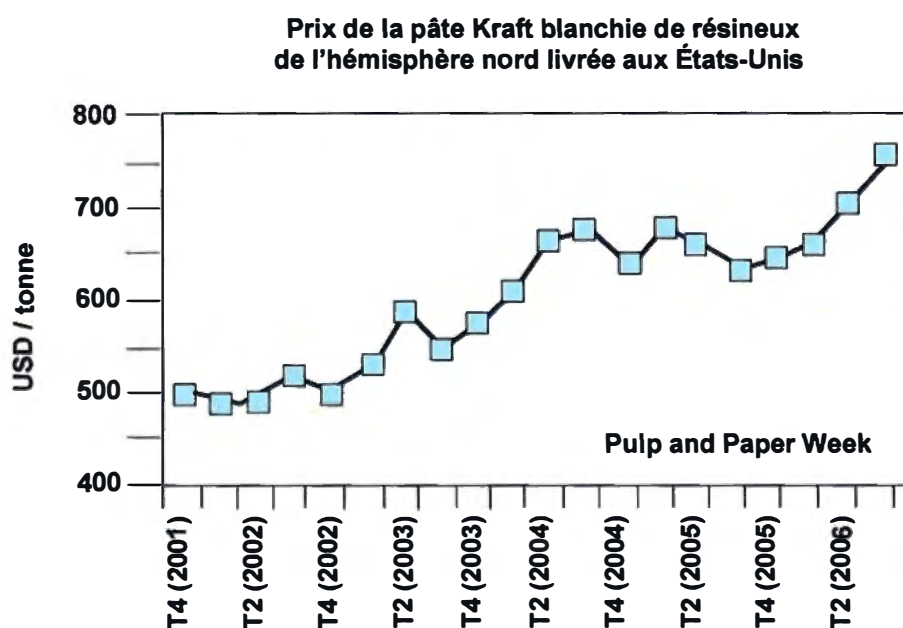


Figure 3.1 Prix de la pâte Kraft blanchie de résineux

Des prix élevés pour cette pâte font qu'elle est réservée à la fabrication des papiers de qualité élevée et est utilisée comme fibres de renforcement ajoutées aux papiers de pâtes mécaniques. Cette utilisation de la pâte kraft comme fibres de renforcement s'explique par sa force supérieure qui vient de sa longueur de fibre plus élevée que la pâte mécanique [1,48]. Malgré le fait que la pâte Kraft montre un faible rendement, elle constitue 80% de la production mondiale de pâte à papier.

3.2 Pâte désencrée

La pâte désencrée est produite à partir de papier impression-écriture, de cartons, de magazines et de journaux. La qualité des fibres recyclées est d'une importance capitale pour son utilisation future dans les divers grades de papiers. Considérant que le recyclage du papier diminue certaines propriétés des fibres telles que la blancheur, l'élongation et l'indice de déchirure du papier, il devient important de traiter celle-ci pour en accroître ses propriétés. Une fibre recyclée de plus grande qualité sera donc un enjeu majeur au cours des prochaines années [50] considérant que le coût de la fibre recyclés tend à demeurer supérieur à celui des fibres vierges [51].

3.3.1 Marché de la pâte recyclée

La viabilité des ressources forestières est une préoccupation bien actuelle et médiatisée, surtout depuis la publication du rapport Coulombe [18], qui vise à une réduction de 20% des volumes de matière ligneuse recueillie chaque année. La solution qui s'impose pour palier à cette diminution de la quantité de fibres vierges disponibles et du même coup pour assurer la pérennité des ressources forestières et de la qualité de ces dernières est le recyclage du papier. La demande de vieux papier au Canada dépasse encore l'offre. Ceci s'explique par le fait que la plus grande partie de la production canadienne de papier est destinée à l'exportation aux États-Unis, desquels plusieurs états ont maintenant adopté des réglementations exigeant certains pourcentages de fibres secondaires dans les papiers, notamment dans le papier journal, ce qui constitue le principal produit papetier exporté aux États-Unis. Ainsi, pour suffire à remplir cette demande, le Canada doit donc importer des vieux papiers des États-Unis afin de pouvoir intégrer des fibres secondaires dans les papiers qui seront produits et exportés sur ces territoires.

3.3.2 Inconvénients

Les inconvénients de la fibre recyclée sont :

- a) L'instabilité des coûts (fluctuations importantes)

- b) La dégradation des propriétés au cours des cycles de réutilisation (blancheur, élongation, déchirure)
- c) L'importante présence d'éléments fins et de contaminants
- d) La présence de différents types de pâtes en proportions indéterminées

3.3.3 Effet du recyclage sur la qualité des fibres

Afin d'introduire une pâte recyclée dans un papier de qualité, il est essentiel de préserver les propriétés physiques et les propriétés de surface de ces fibres recyclées. Plusieurs études ont été réalisées afin de déterminer les effets de l'ajout de fibres recyclées dans un papier [52]. En général, ces études ont démontré que les fibres recyclées ont des propriétés modifiées de façon importante par rapport aux fibres vierges et diffèrent dépendamment de leur nature. L'hornification des fibres de pâte chimique diminue la capacité de ces dernières d'établir des liens entre elles, et bien que le recyclage des fibres de pâte mécanique permette d'assouplir ces dernières, expliquant une augmentation de la résistance à la rupture et de l'éclatement, les effets bénéfiques sont insuffisants. L'indice de déchirure, l'élongation et le niveau de blancheur sont les propriétés les plus touchées par l'ajout de fibres recyclées dans les papiers. Les sessions de séchage et de calandrage sont un des principaux responsables de la diminution des propriétés mécaniques des fibres recyclées [53].

La demande de vieux papiers augmentant, l'industrie papetière est aux prises avec une qualité de vieux papiers qui se dégrade sans cesse depuis quelques années. Les contaminants contenus dans la fibre recyclée constituent maintenant un problème supplémentaire du recyclage. Les papiers et les emballages souillés de nourriture ou de graisse et les corps étrangers tels les métaux, les plastiques et le verre, sont des contaminants qui contribuent à diminuer la qualité de la fibre.

De plus, la qualité des fibres recyclées est diminuée de façon importante avec le nombre de fois que celle-ci subit le recyclage. La figure 3.2 montre quelques effets du recyclage successif sur les propriétés du papier [53].

3.3 Pâte thermomécanique

Le principe de fabrication d'une pâte thermomécanique consiste en un étuvage des copeaux de bois par la vapeur d'eau sous pression qui ramollit sensiblement la lignine autour des fibres. La seconde phase est le raffinage entre les disques d'un défibreur. Ces pâtes ont des propriétés physiques inférieures à la pâte Kraft, possèdent des fibres plus courtes et contiennent beaucoup d'éléments fins. Les fibres sont plus rigides qu'une pâte chimique. Ainsi il peut avoir un avantage réel à modifier la pâte par une action chimique pour augmenter son potentiel de liaisons.

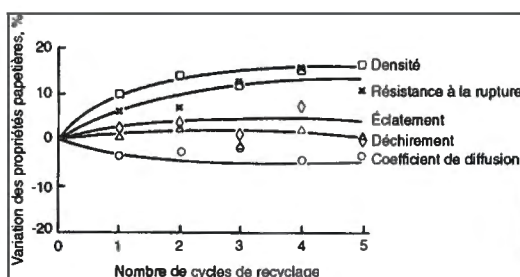


Figure 3.2 Propriétés du papier en fonction du nombre de cycles de recyclage

3.4.1 Marché des pâtes mécaniques

Le marché des pâtes mécaniques comprend le papier journal, les papiers impression-écriture, les papiers couchés et les non couchés fabriqués majoritairement de pâte mécanique. La figure 3.3 suivant [49] montre la variation du prix du papier journal ces dernières années.

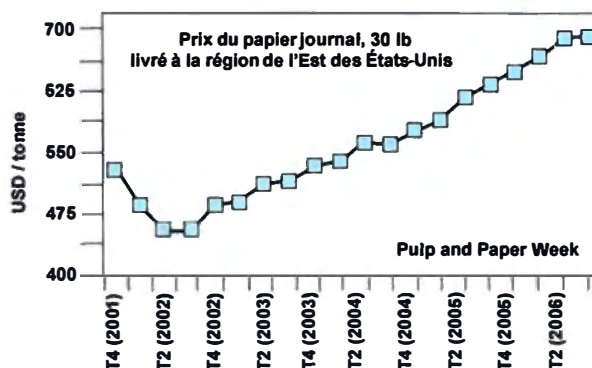
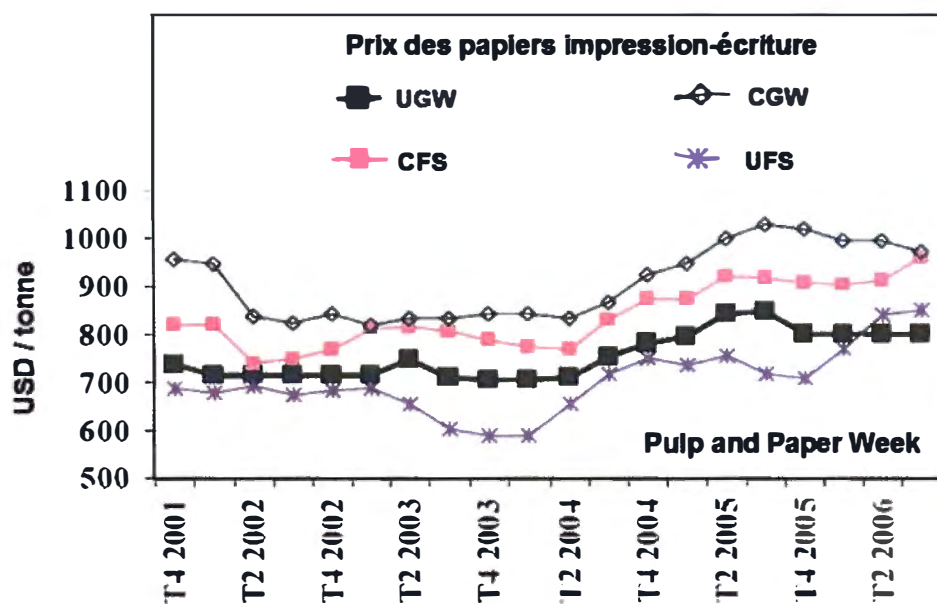


Figure 3.3 Prix du papier journal livré dans l'Est des États-Unis

Les papiers à base de pâte mécanique ont vu leur prix stagner au cours des dernières années, alors que les coûts de production ont augmentés suite à la hausse du coût de l'énergie et de la fibre. La figure 3.4 [49] montre la variation du prix des papiers impression-écriture autres que le papier journal.



UGW : papier de pâte mécanique non couché, CGW : papier de pâte mécanique couché, CFS : papier de pâte chimique couché, UFS : papier de pâte chimique non couché

Figure 3.4 Évolution du prix du papier graphique

3.4 Contexte socio-économique actuel

La situation économique de l'industrie papetière est présentement difficile, de nombreuses fermetures d'usine ont été annoncées, la force du dollar canadien rend les exportations moins profitables [54] et ce malgré la hausse des prix de la pâte Kraft blanchie et du papier journal [49].

L'industrie doit donc se diriger vers des produits à plus haute valeur ajoutée au détriment des papiers de commodités, tout en augmentant sa productivité. Elle doit profiter de l'avantage que lui procure la fibre de résineux en ce qui concerne la réduction de la masse fibreuse dans ces produits, elle doit tenter d'améliorer la fibre recyclée pour une

utilisation dans des papiers à valeur ajoutée et elle doit avant tout faire preuve d'innovation dans ces produits.

Il est aussi important de porter une attention particulière aux facteurs qui peuvent affecter sa rentabilité, comme les hausses des coûts de l'énergie, qui affectent la production de pâte thermomécanique et les coûts des vieux papiers versus leur qualité pour ce qui est de la pâte désencrée.

Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales

La présente section décrit les méthodes et les produits utilisés pour réaliser notre projet d'oxydation de la pâte à l'aide de l'hypochlorite de sodium et de l'oxyde d'hydroxyde de nickel. Les méthodes d'évaluation de l'oxydation et des essais physiques et optiques sont également présentées.

4.1 Pâtes utilisées

Les pâtes utilisées pour cette étude sont une pâte Kraft écrue et une pâte Kraft blanchie fournies par l'usine Wayagamack de la compagnie Kruger, la pâte désencrée contenant 30% de vieux magazines et 70% de vieux journaux provenait de l'usine Kruger de Bromptonville.

Pour les essais préliminaires sur la pâte thermomécanique, nous avons utilisé une pâte raffinée grossièrement et présentant une quantité très élevée de bûchettes et un indice d'égouttage extrêmement élevé, de l'ordre de 800, provenant de l'usine Emco matériaux de construction Cie de Pont-Rouge.

L'optimisation a été effectuée sur une pâte Kraft de feuillus blanchie provenant de l'usine Domtar de Windsor. Avant d'être utilisée pour l'expérimentation, la pâte a été réhydratée pendant 12 heures, puis désintégrée et filtrée.

4.2 Méthode d'oxydation

La méthode présentée est l'adaptation d'une réaction d'oxydation catalytique [38] utilisant une solution commerciale d'hypochlorite de sodium en excès et du chlorure de nickel, pour obtenir le $\text{NiO}(\text{OH})$. Le système proposé était présenté comme « vert » et efficace pour oxyder les alcools primaires et les aldéhydes en acides carboxyliques, les alcools secondaires en cétones et les acides carboxyliques α - β -insaturés en acides époxy et donnant des produits présentant une très bonne pureté et très peu de sous-produits.

Pour que ce système puisse être appliqué à l'oxydation des alcools de la cellulose papetière, des modifications ont dû être apportées à la méthode d'oxydation tel que proposé par Grill et al. [38] sur des composés organiques. Dans un système utilisant l'hypochlorite de sodium, le pH doit être maintenu entre 9 et 9,5 pour éviter la dégradation de la cellulose jusqu'à l'élimination de l'hypochlorite.

Un montage comportant une électrode déterminant le pH de même qu'un contrôleur actionnant 2 pompes doseuses permettant d'ajouter du NaOH 1M et du HCL 1M afin de maintenir le pH dans la plage spécifiée ($9,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$) est utilisé. Dans un réacteur de 4 litres maintenu à la température de la pièce (23 °C) sont introduits 60 grammes secs de pâte avec 1,5 litre d'eau. Une agitation mécanique de la suspension fibreuse est maintenue tout au long de l'expérimentation. Une solution de 150 mL contenant 0,76 g de NiCl_2 hexahydraté est ajoutée à la pâte. Une solution d'eau de javel d'une concentration de 0,4 mol de ClO (de 500 mL à 600 mL) est ensuite ajoutée à la suspension. Un précipité noir très fin est rapidement formé, rendant la suspension entièrement noire.

Le temps de réaction est calculé à partir du moment où l'eau de javel a entièrement été ajoutée. Après 2 heures de réaction, du NaOH est ajouté jusqu'à la disparition du précipité noir (pH entre 10,75 et 11,5). L'agitation est arrêtée et le réacteur retiré du montage contrôlant le pH. La suspension est filtrée sur Büchner et lavée avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau s'écoulant de la pâte soit parfaitement claire. La pâte est ensuite retournée au réacteur pour être lavée avec 1,5 litres de HCl 0,1 M, avec une agitation mécanique douce pendant environ 1 à 2 minutes. La pâte est de nouveau filtrée et lavée avec 4 litres d'eau.

4.3 Dosage des groupements carboxyliques

Pour protoner la pâte, 3 grammes sec de pâte sont mis en suspension dans 400 mL d'acide chlorhydrique de concentration 0,1M. Le tout est bien mélangé puis laissé au repos 45 minutes, ensuite filtré et lavé avec 500 mL d'eau déminéralisée par portions de

100 mL. La pâte protonée peut être conservée au réfrigérateur pendant une semaine avant d'effectuer le dosage.

Le dosage des groupements carboxyliques se fait par un titrage conductimétrique [55] effectué sous atmosphère d'azote pour éviter que le CO_2 de l'air interagisse avec le milieu. Trois grammes sec de pâte protonée est mis en suspension dans 450 mL NaCl 0,001 M, avec agitation magnétique. Une fois le mélange homogène, on ajoute 5 mL de HCl 0,1 M (Acculute), on introduit l'électrode et l'alimentation en azote et le tout est recouvert d'un film de paraffine. Le dosage étant entièrement automatisé, il suffit de démarrer le logiciel. La conductivité initiale se situe aux alentours de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et la mesure de conductivité est prise après stabilisation à chaque ajout de 0,5 mL de NaOH 0,1 M (Acculute).

Le dosage terminé, la pâte est récupérée, filtrée, séchée et pesée. Il est essentiel de connaître précisément la masse de pâte sèche afin de permettre le traitement des résultats par le logiciel.

4.4 Mesure de la longueur des fibres et du pourcentage de fines

La longueur moyenne des fibres a été déterminé à l'aide de l'appareil FQA (Fiber Quality Analyser) [56]. Pour ce, une suspension homogène de consistance extrêmement faible de fibres (environ 6 mg par litre) est pompée dans l'appareil, qui, à l'aide d'une caméra, observe les fibres qui passent dans l'appareil, en fait le dénombrement, en mesure la longueur et la courbure.

4.5 Propriétés physiques des papiers

Les propriétés physiques appartenant à la performance mécanique des papiers couramment utilisés sont la longueur de rupture, le module de Young, l'indice de déchirure et l'indice d'éclatement. La force du papier dépend de plusieurs facteurs dont la force intrinsèque des fibres, de leur longueur, de leur rigidité, mais surtout des liens entre les fibres et de la force et de la distribution de ces liens. À cet effet, le grammage

du papier et sa formation affecte les forces d'élongation du papier et ont par conséquent une influence directe sur les propriétés de résistance mécanique du papier [57]. La force en tension et l'extensibilité du papier sont les deux plus importantes propriétés du papier, caractéristiques de la performance des propriétés papetières de résistance [58].

4.4.1 Fabrication des feuilles standards

Les feuilles de laboratoires qui ont servi à évaluer les effets du système d'oxydation présenté ont été fabriquées à l'aide d'une formette standard (Brithish Handsheet Machine) selon la norme C.5 de l'association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC) [59].

4.4.2 Essais physiques des formettes de pâte

Préalablement à tout test physique, les feuilles ont subi un conditionnement d'une durée minimale de 24 heures à une température de 23°C et une humidité relative de 50%. La préparation des échantillons en prévision des tests physiques a été effectuée selon la norme D.12 de l'ATPPC [60].

4.4.3 Longueur de rupture

La norme D.6H de l'ATPPC a été utilisée pour évaluer la longueur de rupture des échantillons. Cette méthode sert à déterminer à l'aide d'un appareil à accroissement de force constant de type Instron, la résistance par traction des papiers et des cartons. Cette propriété représente la force ou le poids maximal qu'une bande de papier peut supporter avant de se rompre [61].

Le test est effectué dans un environnement conditionné à une température de 23°C et une humidité relative de 50%. Les échantillons sont des bandes de papier de 150 mm de long sur 15 mm de large. Dix bandes de papiers sont testées une après l'autre, une extrémité retenue dans la mâchoire supérieure de l'appareil, l'autre extrémité d'une bande étant ensuite fixée à la mâchoire inférieure. L'alignement vérifié et corrigé s'il y a lieu, la force peut être appliquée et le test peut alors débiter. Le résultat final est exprimé en

kilomètres, correspondant la longueur à laquelle une bande de papier suspendue se romprait sous son propre poids.

4.4.4 Éclatement

L'indice d'éclatement des échantillons est mesuré selon la norme D.8 de l'ATPPC. Cette méthode utilise un éclatomètre de type Mullen et permet d'évaluer la résistance à l'éclatement d'un papier. La résistance à l'éclatement est la pression hydrostatique requise pour entraîner la rupture d'une surface de papier de 30,5 mm de diamètre, lorsqu'une pression croissante est exercée par un liquide sur la membrane [62].

Le test est dans un environnement contrôlé à température de 23°C et d'humidité relative de 50%. L'échantillon doit mesurer au moins 65 mm sur 65 mm et ne comporter aucun pli, faux pli, filigrane ou autre signe visible de dommage ou de contamination. L'échantillon est placé en serre entre deux anneaux plans et parallèles en métal dur. Une pression hydraulique est appliquée par le biais d'une membrane sous laquelle un liquide pousse jusqu'à ce que l'échantillon éclate. L'indice d'éclatement est exprimé en $\text{kPa}\cdot\text{m/g}$.

4.4.5 Déchirure

L'indice de déchirure du papier est déterminé suivant la norme D.9 de l'ATPPC. La méthode consiste à mesurer le travail nécessaire pour déchirer un échantillon de papier sur une longueur donnée avec un déchirromètre. Ce travail est en partie fait par la rupture du papier le long de l'entaille initiale et en partie par la flexion de l'échantillon au cours du déchirement [63].

Le test est fait dans un environnement et température et humidité contrôlées (23°C, humidité relative de 50%). L'échantillon mesurant 63 mm de long doit être placé au centre des mâchoires, puis entaillé. Le pendule est ensuite activé pour débiter le test. On laisse le pendule déchirer l'échantillon de papier et on le saisit doucement à la fin de son mouvement de retour. Le travail total absorbé et le nombre d'échantillons déchirés ensemble lors de l'essai permettent de calculer une force unique, qui équivaut à la force

requis pour poursuivre le déchirement de l'échantillon. L'indice de déchirement est exprimé en $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

4.6 Propriétés optiques

Les principales propriétés optiques sont la blancheur et l'opacité. La blancheur fait référence à la possibilité de la pâte de réfléchir ou d'absorber la lumière (coefficient de diffusion, coefficient d'absorption). L'opacité est plutôt relative à la possibilité pour une feuille de grammage donné d'empêcher la lumière de la traverser. Certaines propriétés optiques sont affectées par la longueur d'onde de la lumière. À cet effet, la réflectance varie avec la longueur d'onde et est une fonction de l'absorbance de la lumière par le milieu [64].

La blancheur absolue est le facteur de réflectance diffuse de la lumière dans le bleu, déterminé par une distribution spectrale précise ayant une longueur d'onde dominante à 457 nm par comparaison à un diffuseur parfait, par réflexion. Cette mesure, obtenue à l'aide d'un réflectomètre, est exprimée en % ISO de blancheur [65]. Dans le cas où un filtre bleu est utilisé, la réflectivité, R_∞ , est égale à la blancheur.

Les mesures des propriétés optiques se font suivant la norme TAPPI T452 om-02. Le test est fait dans des conditions de température de 23°C et d'humidité relative de 50%. Les feuilles doivent être exemptes de toute marque d'eau, de saleté ou de taches. Sept de celles-ci sont empilées toutes dans le même sens. Comme certaines feuilles peuvent être plus minces ou plus transparentes, il peut être nécessaire d'empiler plus que sept feuilles pour obtenir une opacité infinie. Pour obtenir l'opacité du papier, le test doit se faire pour chaque feuille individuellement, au dessus d'un pot noir. Les lectures sont effectuées selon les indications de l'appareil. Dans l'interprétation des résultats, la différence entre deux valeurs ne doit pas excéder 0,1%.

4.7 Calcul de rendement

Le rendement des réactions d'oxydation, pour les cas présentés, est calculé par le ratio, exprimé en pourcentage, de la masse de pâte sèche recueillie à la fin de la réaction d'oxydation par rapport à la masse de pâte sèche ajoutée au réacteur au commencement de l'expérience.

Chapitre 5 - Résultats et discussions

La présente section fait état de l'adaptation de la méthode, de son optimisation et des résultats de son application sur les diverses pâtes. L'optimisation de la réaction a été effectuée en terme de pH, de temps de réaction, de température et de la concentration des réactifs. Le plan d'expérience visait l'évaluation de la méthode sur les divers types de pâtes, les résultats sur les propriétés papetières sont présentés en terme de longueur de rupture, d'indice d'éclatement, d'indice de déchirure, de blancheur, de rendement, de longueur moyenne de fibre et de concentration en groupements carboxyliques.

5.1 Problématique de la méthode initiale et optimisation des conditions

La réaction d'oxydation met en jeu deux composés, les fonctions oxydables et le système oxydant. Dans le cas présent, les fonctions à oxyder sont les groupements hydroxyles de la cellulose et l'oxydant, le complexe $\text{NiO}(\text{OH})/\text{ClO}^-$. L'étude des différents paramètres de la réaction a été effectuée en terme de pH, de temps de réaction, de température et de la concentration des réactifs. Pour minimiser la dégradation de la pâte, le contrôle du pH est nécessaire, le pH acide favorisant la formation de l'acide hypochloreux ce qui a pour conséquence des pertes de rendement. Le pH de la réaction a été optimisé de façon à conserver au maximum la longueur de fibres tout en assurant le plus important gain en groupements carboxyliques. Le temps et la température ont été optimisés conjointement suivant ces facteurs.

D'un point de vue économique, écologique et réactionnel, la concentration de chacun des réactifs a été optimisée, de façon à limiter la production de produits secondaires. Le pH, le temps et la température de réaction ont été fixés pour l'optimisation des quantités de réactifs. L'optimisation du système d'oxydation a été effectuée sur la pâte Kraft blanchie compte tenu que l'on considère qu'elle est constituée de 98% de cellulose, cette pâte nous permettant d'exclure les interactions possibles avec d'autres constituants de la pâte, la lignine en particulier.

5.1.1 Optimisation des conditions de temps et de température

Étant donné qu'une variation de température modifie l'équilibre des réactions entre la cellulose et l'hypochlorite de sodium et qu'un temps de contact plus grand avec les réactifs augmentent la transformation chimique des fibres, il est nécessaire d'effectuer l'optimisation du temps et de la température de réaction. La réaction à l'étude vise l'oxydation de façon plus spécifique des alcools primaires, que l'on retrouve en abondance dans la cellulose, nous avons donc choisi d'effectuer l'optimisation sur la pâte kraft blanchie (moins de 0.2% lignine). Cette optimisation nous a permis de déterminer les conditions qui préserve la cellulose en conséquence une limitation de la diminution de la longueur des fibres. Cette optimisation se voulant un point de départ pour les conditions d'expérimentation à l'ensemble des pâtes. Il faut aussi préciser que cette optimisation a été effectuée suivant des essais préliminaires qui ont conduit à une utilisation de quantités de réactifs correspondant à 0,85 mole de NiCl_2 et de 1 mole d'hypochlorite de sodium pour chaque mole théorique d'alcool primaire dans la pâte. Cet excès d'hypochlorite par rapport au chlorure de nickel permet de conserver le sel de nickel sous la forme désirée, le $\text{NiO}(\text{OH})$ et de le régénérer. D'autres essais préliminaires ont conduit à l'ajustement du pH dans un intervalle entre 9 et 9,25 pour cette optimisation.

Les températures et les temps d'essais ont été déterminés suivant un design expérimental CCD avec 2 points centraux et 2 répétitions, les valeurs minimales et maximales de température déterminées par la température de la pièce et la température la plus élevée suffisamment facile à maintenir, ne causant pas de problèmes d'évaporation et permettant un contrôle adéquat de la réaction; les valeurs maximales et minimales de temps de réaction ont été déterminées suite à des essais préliminaires. Le nombre de points centraux a été choisi de façon à porter une attention plus particulière au centre du design, et le nombre de répétitions a été choisi de façon à bien vérifier l'effet de chacun, tout en maintenant un nombre d'essais à réaliser suffisamment restreint pour être facilement réalisable.

La valeur de l'axe choisie est de 1, un axe plus grand permettant l'obtention d'un design « rotatable » donnant lieu à des valeurs de température peu appropriées, dont une trop basse par rapport à ce qui peut être réalisé facilement en usine ($<5^{\circ}\text{C}$). Il faut préciser que des températures trop élevées rendent le contrôle du pH et de la réaction en général beaucoup plus difficiles. Au design expérimental ont été ajoutés une température inférieure, soit 15°C , et une température supérieure, soit 85°C . Ce genre de design expérimental a été choisi parce qu'il permettait d'exprimer l'optimisation des paramètres par une réponse de surface, ce qui convenait le mieux pour l'optimisation de deux conditions en fonction de deux variables. Le tableau 5.1 présente le plan expérimental complet, soit le CCD et les valeurs ajoutées (couleur bleu).

Tableau 5.1 Plan d'expérimentation pour l'optimisation du temps et de température de réaction

No	Modèle	Temps (minutes)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
1	---	30	20
2	a0	30	45
3	-+	30	70
4	0a	75	20
5	00	75	45
6	00	75	45
7	0A	75	70
8	+ -	120	20
9	A0	120	45
10	++	120	70
...	Répétition de 1 à 10		
31		30	15
32		75	15
33		120	15
34		30	15
35		75	15
36		120	15
37		30	85
38		75	85
39		120	85
40		30	85
41		75	85
42		120	85

Les résultats du plan d'expérimentation sont exprimés en réponse de surface, d'abord pour la concentration en acides carboxyliques, puis dans un second temps pour la longueur de fibre. En observant la figure 5.1, nous pouvons remarquer que la zone optimale pour obtenir la plus forte concentration en acides carboxyliques est à une température entre 60°C et 70°C avec un temps de réaction entre 70 et 125 minutes.

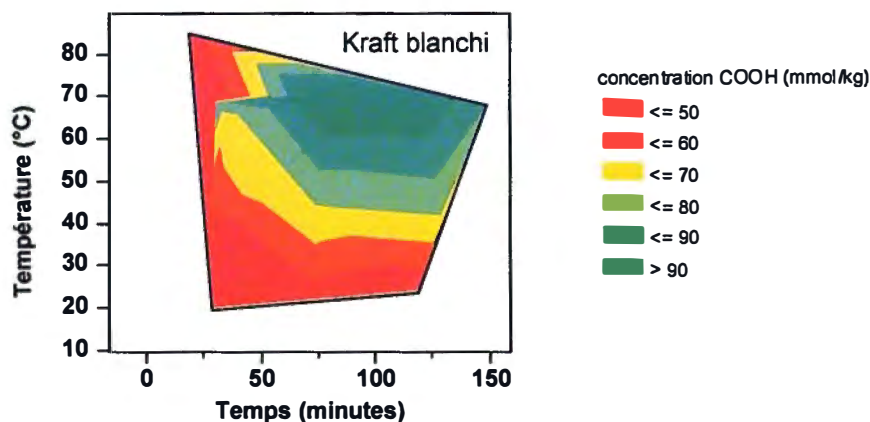


Figure 5.1 Réponse de surface pour la concentration en acides carboxyliques en fonction du temps et de la température de réaction

La figure 5.2 montre la réponse de surface permettant de déterminer la zone optimale de température et de temps de réaction afin de minimiser la diminution de la longueur des fibres.

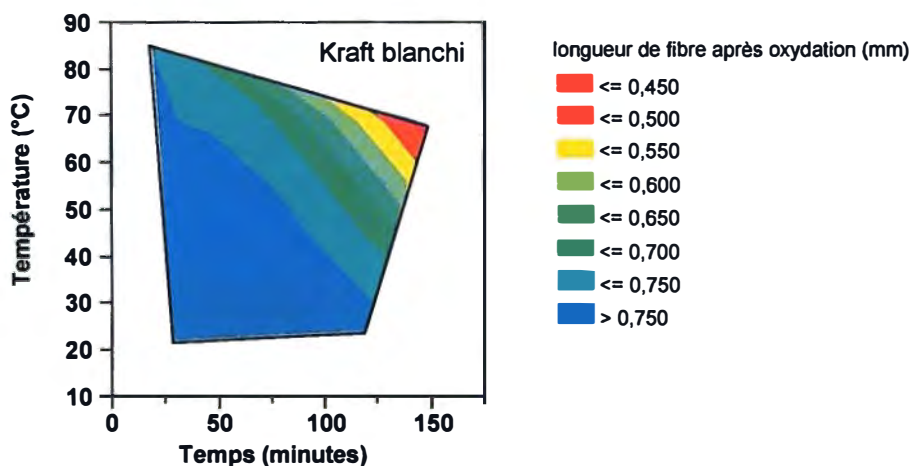


Figure 5.2 Réponse de surface pour la longueur moyenne de fibres après oxydation en fonction du temps et de la température de réaction

Nous pouvons remarquer que la zone optimale permettant d'éviter la diminution de la longueur des fibres se situe à gauche de la droite d'équation approximative $T = 95 - 4/7 t$, où T est la température et t le temps de réaction. Ainsi, on peut décrire la position de l'optimum par le couple $[T < 95 - 4/7 t, t < -7/4(T - 95)]$.

L'optimisation de la réaction d'oxydation doit tenir compte à la fois de la concentration en acides carboxyliques et de la longueur de fibre. Dans le présent cas, notre choix a été fait en tentant de maximiser la concentration en acides carboxyliques, nous avons utilisé des conditions dans la zone entre 60°C et 70°C avec un temps de réaction entre 70 et 125 minutes. Afin de minimiser la diminution de la longueur de fibre tout en demeurant dans cette zone, les conditions caractérisées par une température de 65°C et un temps de réaction de 70 minutes ont été choisies.

Il est nécessaire d'étudier la précision du modèle établi par cette étude d'optimisation des paramètres de temps et de température. Alors que la concentration en acides carboxyliques relèvent uniquement de la réaction du catalyseur NiO(OH) et de l'hypochlorite de sodium avec la pâte, il a été observé que la longueur de fibre est influencée par la force et le type d'agitation présent à l'intérieur du réacteur. À cet effet, des essais préliminaires ont démontré que les agitateurs en métal à arrêtes droites étaient à éviter car ils augmentaient considérablement la diminution de la longueur moyenne des fibres. Ainsi, nous avons pu déterminer que la corrélation (R^2) du modèle expliquant la concentration en acides carboxyliques était de 0,495, et qu'à la fois les facteurs temps, température et l'interaction entre le temps et la température étaient significatifs avec des valeurs de F telles que présentés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 Valeurs de F et probabilités pour le modèle expliquant les résultats de concentration en acides carboxyliques

Paramètres	Ratio F	Prob> F
Temps	5,37	0,0263
Température	21,75	<0,0001
Temps * Température	11,12	0,002

La réalité est cependant différente dans le cas de la longueur de fibre, tel que le montre le coefficient de corrélation du modèle (R^2) qui est de 0,124. Les facteurs de temps, températures et l'interaction entre le temps et la température se montrent aussi plus ou moins significatifs tel que présenté dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 Valeurs de F et probabilités pour le modèle expliquant les résultats de longueur de fibre

Paramètres	Ratio F	Prob>F
Temps	1,50	0,2283
Température	1,88	0,1790
Temps * Température	1,92	0,1747

Bien que le modèle expliquant la longueur de fibre soit discutable à cause de la faible corrélation et des valeurs observées au tableau précédent, probablement dû à au facteur relié à l'agitation, il demeure utile à titre indicatif afin de choisir des conditions favorable à la conservation de la longueur des fibres.

5.1.2 Optimisation des conditions de pH

Pour notre première série d'expériences visant l'optimisation du pH de la réaction, nous avons utilisé la température de la pièce (20-25 °C) comme température de départ. Suite aux résultats obtenus pour l'oxydation en fonction de la concentration en groupements carboxyles (figure 5.1) et de la longueur des fibres (figure 5.2), la température retenue pour cette seconde optimisation du pH est de 65 °C.

Compte tenu que nous devons tenir compte du pH pour maintenir le catalyseur en suspension dans notre système et que celui-ci se solubilise à pH 10,7, nous avons choisi d'évaluer l'effet du pH sur la concentration en groupements carboxyles et sur la longueur des fibres aux pH suivants : 8, 9 et 10.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 5.3, l'optimum quant à la concentration en acides carboxyliques est à un pH de 9, et près de 9,3 en ce qui concerne la longueur

moyenne des fibres. Compte tenu de ces résultats, nous pouvons considérer qu'à température de la pièce, le pH devrait être maintenu entre 9 et 9,3.

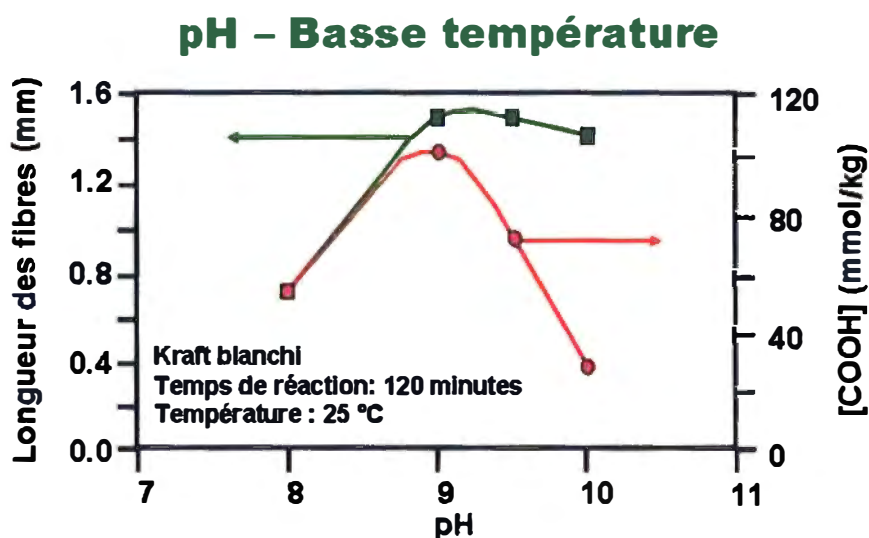


Figure 5.3 Concentration en groupements carboxyliques et longueur moyenne de fibre en fonction du pH à une température de 25 °C

Nous pouvons également constater que les différences observées (COOH et longueur de fibres) pour l'optimisation du pH à haute température (65 °C) versus ce qui a été obtenu à température de la pièce sont minimales. L'optimum se situe également entre 9,0 et 9,3 (figure 5.4).

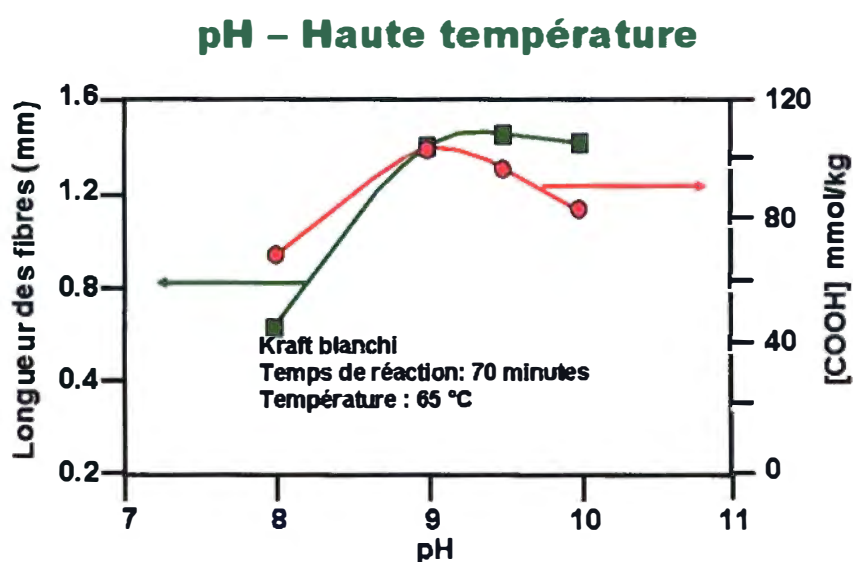


Figure 5.4 Concentration en groupement carboxyliques et longueur moyenne des fibres en fonction du pH à une température de 65°C

Il faut s'assurer de demeurer à un pH inférieur à 9,5 non seulement pour maintenir les meilleures caractéristiques de la pâte, mais également pour éviter que le précipité de nickel (oxyde hydroxyde de nickel) disparaisse en changeant de forme (dihydroxyde de nickel) à un pH équivalent à 10.

5.1.3 Optimisation de la concentration des réactifs

Afin de minimiser la quantité de réactifs, d'un point de vue écologique et économique, nous avons procédé à l'optimisation de la concentration de nos réactifs en fonction des résultats escomptés. Le tableau 5.4 présente les résultats obtenus à une température de 25 °C sur une pâte Kraft blanchie

Tableau 5.4 Acides carboxyliques et rendement en fonction de la concentration des réactifs

Concentration de NiCl_2		Concentration d'hypochlorite		[COOH]	Rendement (%)
mg/g de pâte	% molaire p/r [OH] primaire	g/g de pâte	mol/mol de [OH] primaire		
6,30	0,42	0,75	1,50	65,0	97,0
12,70	0,85	0,50	1,00	96,4	90,6
127,00	8,50	0,75	1,50	134,5	79,0
6,30	0,42	0,50	1,00	55,0	98,0
12,70	0,85	0,75	1,50	75,0	85,0
12,70	0,85	1,00	2,00	143,9	78,0

Comme nous pouvons le constater, les conditions relatives à la concentration des réactifs qui permettent à la fois d'obtenir un rendement et une concentration en acides carboxyliques élevés correspondent à 0,85% molaire de chlorure de nickel et à un rapport molaire de 1 :1 d'hypochlorite de sodium, les deux valeurs exprimées par rapport à la concentration d'alcools primaires présents sur la pâte.

5.1.4 Récupération du catalyseur

Étant donné les coûts engendrés par l'utilisation des produits chimiques, nous avons évalué la possibilité de récupération du catalyseur de deux façons. La première consistait à la réutilisation du filtrat d'une première réaction, la seconde par la récupération des sels de nickel. Considérant qu'une partie du catalyseur est adsorbé sur les fibres, l'utilisation du filtrat d'une première réaction s'avère donc moins intéressant. Il devient plus avantageux de récupérer le catalyseur suite à une dissolution de ce dernier compte tenu que le Ni(OH)_2 et le NiO(OH) sont soluble en milieu acide. En cours d'expérimentation, nous avons toutefois remarqué qu'il était plus facile de dissoudre le Ni(OH)_2 que le NiO(OH) , la dissolution du Ni(OH)_2 étant possible à un pH moins acide que dans le cas du NiO(OH) . Les figures 5.5 et 5.6 présentent schématiquement les possibilités de récupération :

1) Cas de la dissolution du Ni(OH)_2

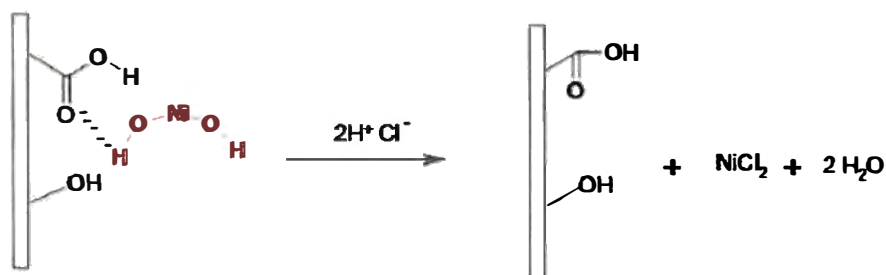


Figure 5.5 Dissolution du NiO(OH) par l'acide chlorhydrique

2) Cas de la dissolution du Ni(OH)_2

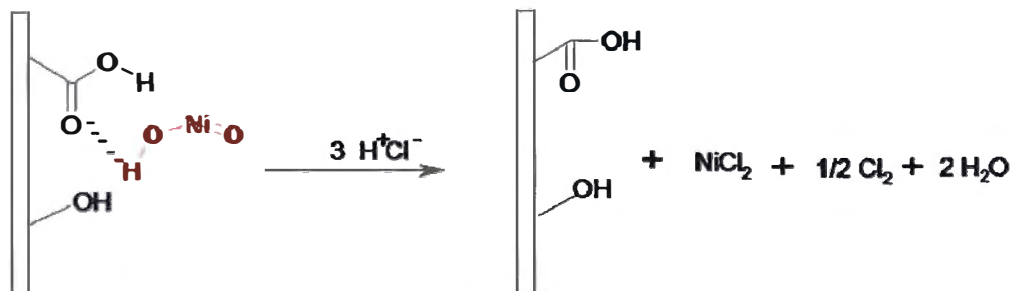


Figure 5.6 Dissolution du Ni(OH)_2 par l'acide chlorhydrique

La récupération du catalyseur a été étudiée afin d'établir la proportion du nickel utilisé pour produire le catalyseur qui pouvait être récupéré avec et sans lavage acide. Il est à noter que le lavage acide se fait avec de l'acide chlorhydrique de concentration 0,1M. Le tableau 5.5 montre le pourcentage de nickel récupéré dans les cas des réactions avec et sans lavage acide. Il est nécessaire de mentionner que cette étude a été faite dans le cas de l'utilisation du NiCl_2 pour la formation du catalyseur $\text{NiO}(\text{OH})$, qui subséquemment a été transformé en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lors de l'ajustement du pH en fin de réaction.

Tableau 5.5 Nickel récupéré en fonction des conditions de réaction et de l'utilisation d'un lavage acide

Type de pâte	Pâte oxydée	% récupération du nickel
Kraft blanchi	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ sans lavage acide	≈ 0
	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	99
	Pâte oxydée à 23°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	99
Kraft non blanchi	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ sans lavage acide	≈ 0-20
	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	93
	Pâte oxydée à 23°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	99
Désencrée	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ sans lavage acide	≈ 0
	Pâte oxydée à 65°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	90
	Pâte oxydée à 23°C avec le $\text{NiO}(\text{OH})$ avec lavage acide	93

Nous pouvons remarquer qu'un lavage acide est nécessaire afin de récupérer le catalyseur. La dissolution du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou du $\text{NiO}(\text{OH})$ par l'acide chlorhydrique produit du NiCl_2 , la substance même qui est à la base de la formation du catalyseur $\text{NiO}(\text{OH})$.

Compte tenu que le nickel n'est pas entièrement récupéré, une partie demeurant adsorbée sur la pâte (mg/kg), il devient important d'évaluer la quantité de nickel présent sur la pâte si cette pâte doit être blanchie à l'hydrosulfite ou au peroxyde, car la présence d'ions métalliques affecte grandement l'efficacité de ces deux agents de blanchiment [66]. Le tableau 5.6 montre la concentration de nickel résiduel qui demeure adsorbé sur la pâte en fonction des diverses conditions.

Tableau 5.6 Nickel adsorbé sur les fibres en fonction des conditions de réaction et de l'utilisation d'un lavage acide

Type de pâte	Échantillon	Concentration en nickel (mg/kg) base sec
Kraft blanchi	Pâte témoin	2,8
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température sans lavage acide	3426,0
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température avec lavage acide	6,4
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à basse température avec lavage acide	18,0
Kraft non blanchi	Pâte témoin	1,1
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température sans lavage acide	2588,0
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température avec lavage acide	216,6
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à basse température avec lavage acide	11,6
Désencré	Pâte témoin	2,0
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température sans lavage acide	3124,0
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à haute température avec lavage acide	323,8
	Pâte oxydée avec ajout de NiCl_2 à basse température avec lavage acide	203,9

La concentration de nickel que l'on retrouve dans les pâtes témoin est très faible de l'ordre de 1 à 3 mg/kg pâte. Par contre, les pâtes oxydées sans lavage acide renferment des quantités de nickel très élevées (2500 à 3500 mg/kg pâte), la pâte adsorbant le catalyseur. Pour les pâtes oxydées, le lavage acide permet de réduire considérablement la concentration de nickel dans les pâtes Kraft. Il existe également une différence dans l'absorption du nickel dans la pâte selon la température de réaction. La pâte désencrée montre un niveau d'adsorption plus élevé que les pâtes kraft blanchie et non blanchie.

5.2 Caractérisation de l'oxydation par la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge pour caractériser les modifications chimiques sur les produits lignocellulosiques est très connue. La dégradation ou la modification contrôlée de la chaîne cellulosique par des agents d'oxydation conduit à l'augmentation de groupements carbonyles et carboxyles selon les conditions de réaction et l'agent utilisé. La spectroscopie se révèle être une méthode d'analyse rapide pour un contrôle qualitatif de la fonctionnalité de la cellulose oxydée. Les bandes caractéristiques [60] de la cellulose oxydée (figure 5.7) sont:

3700 cm^{-1} – 3000 cm^{-1}	Bande de vibration –OH
2900 cm^{-1} – 2800 cm^{-1}	Bande de vibration –CH
1750 cm^{-1} – 1700 cm^{-1}	Bande de vibration –C=O
1680 cm^{-1} – 1500 cm^{-1}	Bande de vibration –H ₂ O

Le spectre de l'oxycellulose (courbe bleu) préparée par la réaction du système NiO(OH)/Hypochlorite à une température de 65 °C présente une bande d'absorption à 1640 cm^{-1} . Cette bande représente la fréquence de vibration de l'eau ainsi que la partie hydratée des groupements carbonyles et carboxyles. La bande d'absorption se situant à 1740 cm^{-1} représente la vibration des groupements carboxyles (- COOH).

D'après ces résultats, on peut conclure que l'oxydation avec le système NiO(OH)/Hypochlorite conduit à la formation d'une cellulose à fort pourcentage en groupements carboxyles.

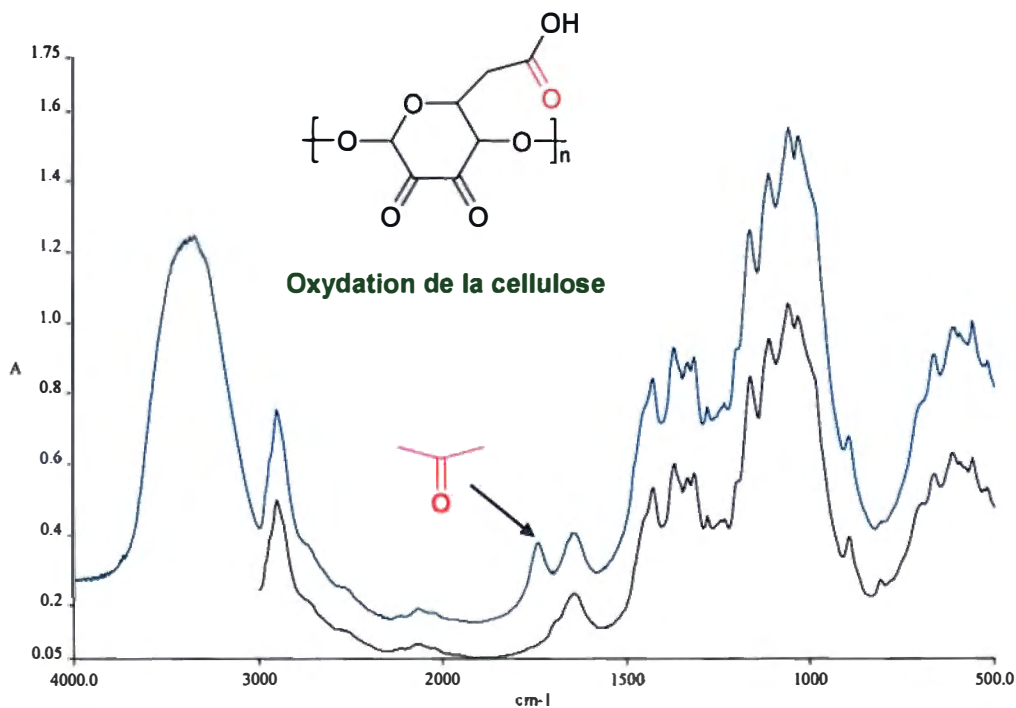


Figure 5.7 Spectre infrarouge de la pâte Kraft blanchie oxydée

5.3 Cheminement expérimental pour évaluer les effets de l'oxydation

Trois systèmes oxydants sont étudiés (figure 5.8) dans le cadre du projet :

- 1) un système utilisant seulement l'hypochlorite de sodium afin de permettre d'identifier l'effet du catalyseur;
- 2) un système utilisant l'hypochlorite de sodium et le chlorure de nickel afin d'obtenir le catalyseur hydroxyde d'oxyde de nickel;
- 3) un système utilisant l'hypochlorite de sodium et le dihydroxyde de nickel pour obtenir le catalyseur hydroxyde d'oxyde de nickel.

Ces trois systèmes sont appliqués à la pâte Kraft non blanchie, à la pâte Kraft blanchie et à la pâte désencrée, dans des conditions de haute et de basse températures.

Nous avons étudié deux systèmes catalytiques, le premier à partir du chlorure de nickel, le second à partir du dihydroxyde de nickel, car la coloration de la pâte et la vitesse de formation du catalyseur diffèrent ce qui implique des équilibres différents entre les espèces de nickel en présence. Considérant que l'hydroxyde d'oxyde de nickel est caractérisé par du Ni(III) et le dihydroxyde de nickel par du Ni(II), qui ont des niveaux d'oxydation différent et agissent théoriquement différemment dans les réactions d'oxydo-réduction, nous pouvons prévoir que des équilibres différents engendreront des résultats différents.

Les résultats obtenus à haute température (65 °C) sont présentés sous forme graphique, tandis que les résultats obtenus à basse température (25°C) sont présentés sous forme de tableaux. La figure 5.8 illustre le cheminement expérimental visant à déterminer l'effet de chaque système oxydant sur la pâte.

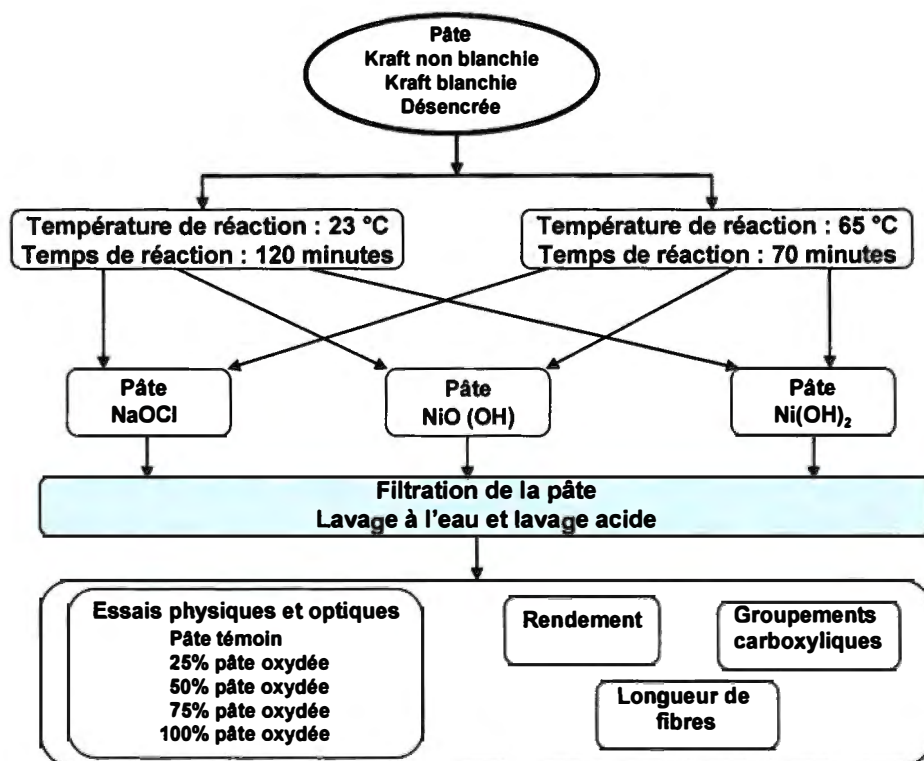


Figure 5.8 Plan expérimental pour la détermination des effets des systèmes d'oxydation sur les propriétés papetières

Les sections suivantes présentent les résultats obtenus suite à l'exécution du plan expérimental présenté.

5.3.1 Longueur de rupture

La longueur de rupture est directement reliée au nombre et à la force des liens interfibres, c'est l'une des propriétés physiques les plus importante. L'étude de l'effet de l'oxydation de la pâte sur la longueur de rupture a été effectuée pour la fabrication de papier fait entièrement de pâte oxydée, mais aussi avec l'utilisation de fibres oxydées comme fibres de renforcement dans les papiers.

5.3.1.1 Pâte Kraft non blanchie

La figure 5.9 présente une comparaison de la longueur de rupture pour chaque système d'oxydation proposé et pour des proportions de pâte oxydée utilisées pour la fabrication des feuilles allant de 25% à 100%. Le témoin est entièrement composé de pâte non modifiée (équivalent de 0%).

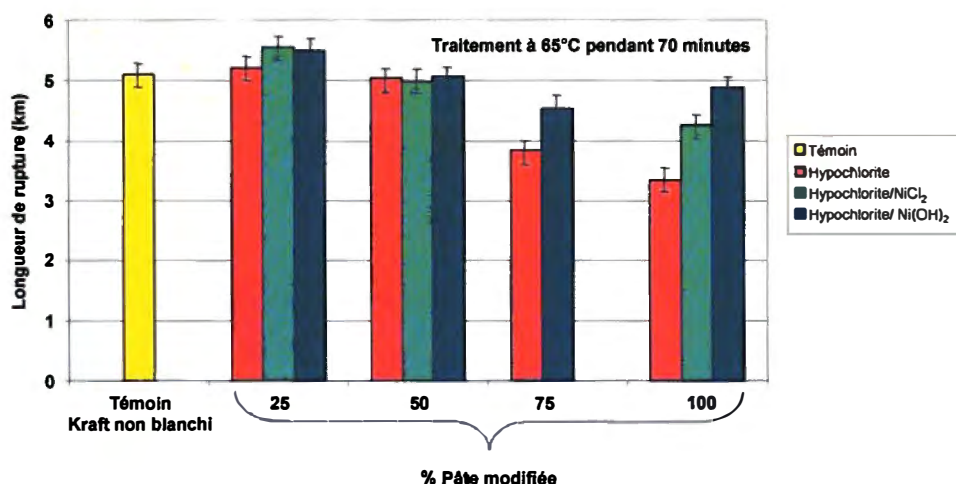


Figure 5.9 Longueur de rupture pour la pâte Kraft non blanchie oxydée

Nous pouvons remarquer que l'utilisation d'un système catalytique, particulièrement celui utilisant le Ni(OH)₂, permet d'éviter la diminution de la longueur de rupture occasionnée par l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul. Pour ce qui est de l'ajout d'une faible proportion de pâte oxydée (25%), tous les cas d'oxydation conduisent à une

légère augmentation de la longueur de rupture par rapport au témoin, soit la pâte non modifiée.

De plus, en comparant les résultats des deux systèmes catalytiques, nous supposons que la lignine inhibe partiellement les réactions de formation du catalyseur ($\text{NiO}(\text{OH})$) et modifie celles du catalyseur avec la pâte. Des observations effectuées lors des essais en laboratoire sont à l'origine de cette hypothèse, nous avons observé que le catalyseur se formait plus lentement en présence (pâte recyclée et pâte TMP) qu'en l'absence de lignine (pâte Kraft blanchie). Les résultats sont aussi très différents en présence de lignine, autant au niveau de la longueur de rupture que de l'indice de déchirure.

5.3.1.2 Pâte Kraft blanchie

La figure 5.10 illustre la comparaison entre chaque système d'oxydation proposé pour diverses proportions de pâte oxydée utilisées pour la fabrication des feuilles.

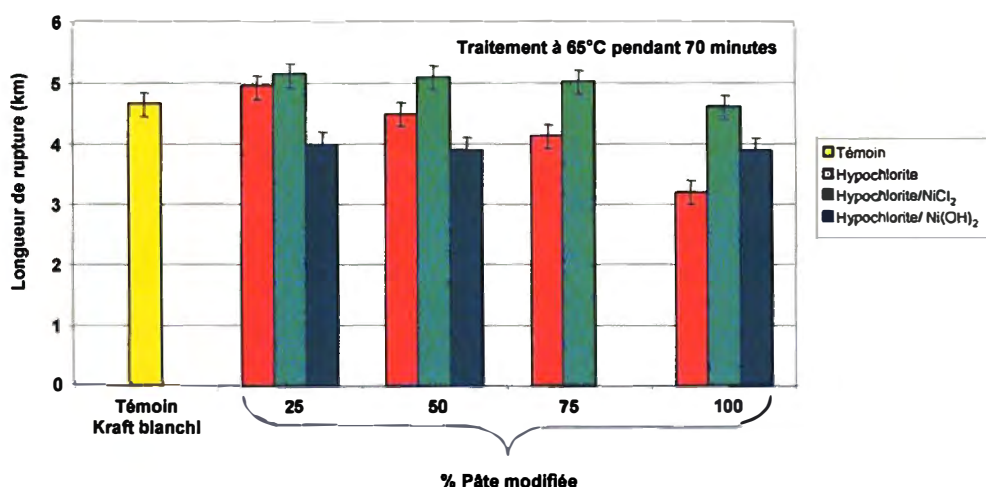


Figure 5.10 Longueur de rupture pour la pâte Kraft blanchie oxydée

Comme dans le cas de la pâte Kraft non blanchie, l'utilisation d'un système catalytique, avec le chlorure de nickel pour l'obtention du catalyseur, permet d'éviter la diminution de la longueur de rupture occasionnée par l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul lors de l'utilisation de proportions de pâte oxydée égales et supérieures à 50%. Pour un

faible pourcentage de pâte oxydée, l'utilisation de l'hypochlorite de sodium et l'utilisation du système catalytique à base de NiCl_2 permettent une légère augmentation de la longueur de rupture, l'utilisation du système catalytique à base de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diminuant celle-ci pour toutes les proportions étudiées.

5.3.1.3 Pâte désencrée

La figure 5.11 montre la comparaison des systèmes d'oxydations proposés pour diverses proportions de pâte désencrée oxydée.

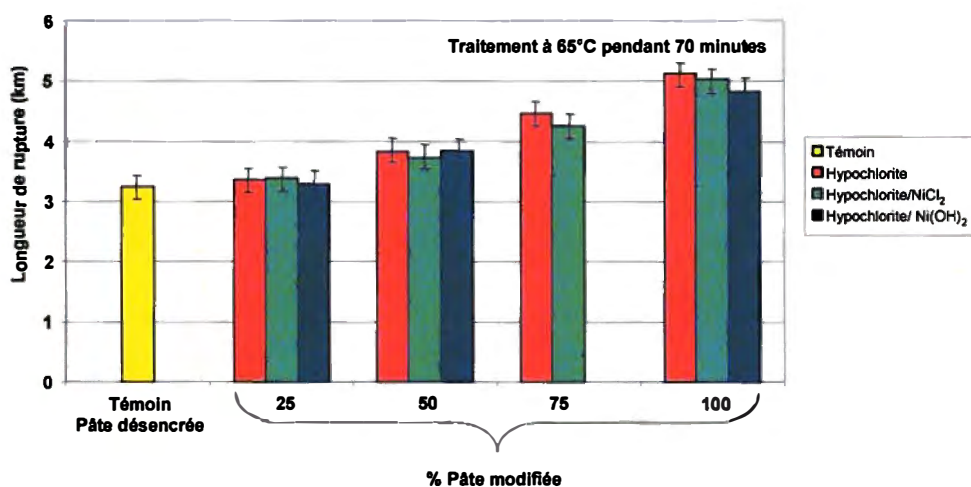


Figure 5.11 Longueur de rupture pour la pâte désencrée oxydée

Nous pouvons observer que tous les systèmes oxydants permettent une augmentation de la longueur de rupture, sans différence significative entre les systèmes. L'oxydation de la pâte permet toutefois une augmentation significative de la longueur de rupture, de l'ordre de 50% par rapport au témoin constitué uniquement de pâte non modifiée.

5.3.2 Indice d'éclatement

L'indice d'éclatement varie de façon générale proportionnellement avec la longueur de rupture et la longueur de fibre. Par contre, on peut observer dans certains cas que cette règle ne s'applique pas. Cette observation a été confirmée dans les travaux de Leroux [10] sur l'oxydation des pâtes avec le TEMPO avec des charges de réactifs de plus de 50%.

Ce phénomène peut s'expliquer avec l'équation suivante :

$$P \propto \sqrt{\varepsilon_{\min} * T_{\text{moy}}}$$

Équation 5 Relation entre la résistance à l'éclatement, à l'élongation et à la force en tension

où P est la résistance à l'éclatement, ε_{\min} est l'élongation minimum au point de rupture et T_{moy} est la moyenne des valeurs de la force en tension [67].

Normalement, l'indice d'éclatement et la longueur de rupture sont deux valeurs qui ont sensiblement la même courbe [68]. La différence entre la longueur de rupture et l'éclatement réside dans l'élongation au point de rupture. La longueur de rupture ne dépend pas de l'élongation au point de rupture comme l'indice d'éclatement, et dans la plupart des cas que l'on a expérimenté ici l'élongation au point de rupture ne suivait pas la longueur de rupture. Comme dans le cas de la longueur de rupture, les résultats sont présentés par type de pâte, pour chaque système d'oxydation, selon diverses proportions de pâte oxydée utilisée pour la fabrication des feuilles.

5.3.2.1 Pâte Kraft non blanchie

La figure 5.11 montre la comparaison de l'indice d'éclatement de la pâte Kraft non blanchie selon le système d'oxydation et la proportion de pâte oxydée.

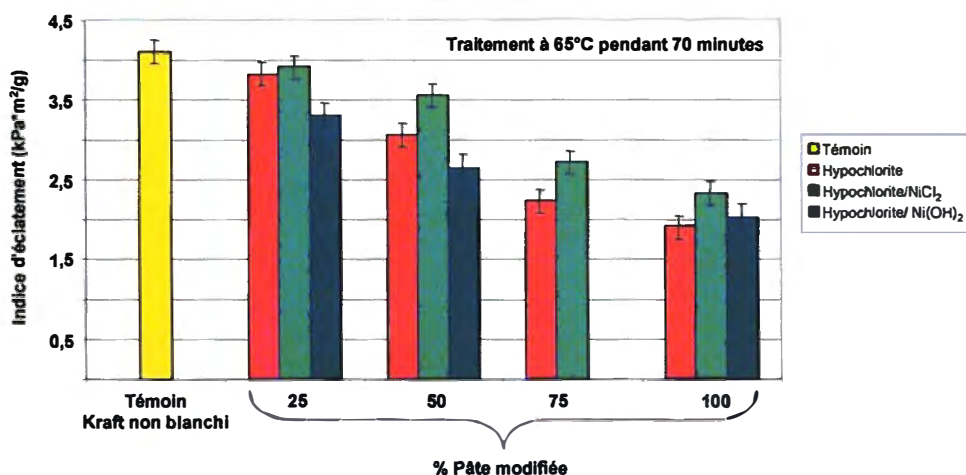


Figure 5.12 Indice d'éclatement pour la pâte Kraft non blanchie oxydée

Compte tenu qu'il existe un lien entre la longueur de rupture et l'indice d'éclatement, on s'attendait donc à ce que des plus fortes proportions de fibres oxydées entraînent une diminution de l'indice d'éclatement par rapport au témoin fait entièrement de fibres non modifiées, et que cette diminution de l'indice d'éclatement croisse suivant l'augmentation de la proportion de fibres oxydées, ce qui est effectivement observé.

5.3.2.2 Pâte Kraft blanchie

La figure 5.13 montre la comparaison de l'indice d'éclatement de la pâte Kraft blanchie selon le système d'oxydation et la proportion de pâte oxydée.

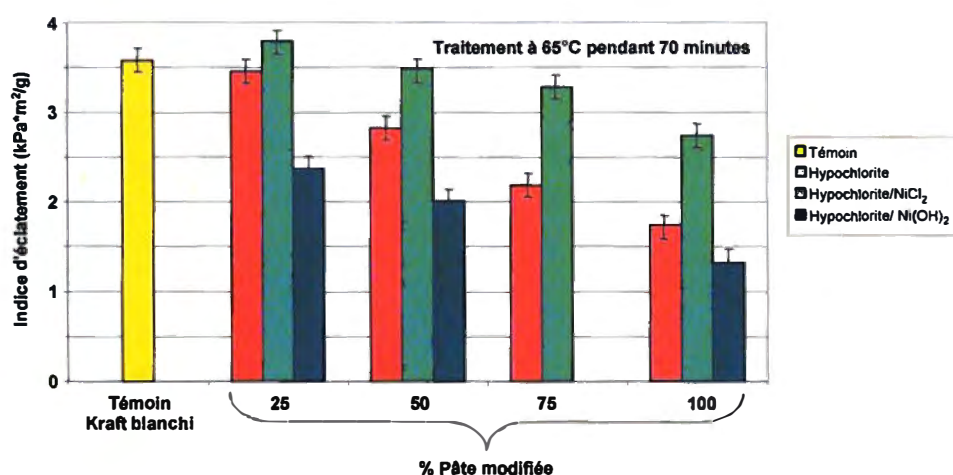


Figure 5.13 Indice d'éclatement pour la pâte Kraft blanchie oxydée

L'utilisation du système catalytique à partir du NiCl_2 permet d'augmenter légèrement la longueur de rupture pour de faibles proportions de pâte oxydée et d'éviter la diminution de la longueur de rupture occasionnée par l'hypochlorite de sodium lors de l'utilisation de plus fortes proportions de pâte oxydée (figure 5.10). Comme pour la longueur de rupture, l'utilisation du catalyseur fait à partir de Ni(OH)_2 diminue l'indice d'éclatement; dans le même sens, plus la proportion de pâte oxydée à l'hypochlorite de sodium est importante, plus la diminution de l'indice d'éclatement est importante.

5.3.3.3 Pâte désencrée

La figure 5.14 présente la comparaison des résultats pour la pâte désencrée. Rappelons que la longueur de rupture augmente par l'utilisation de la pâte oxydée, peu importe le système d'oxydation, et cette augmentation croît suivant l'augmentation de la proportion de pâte oxydée utilisée.

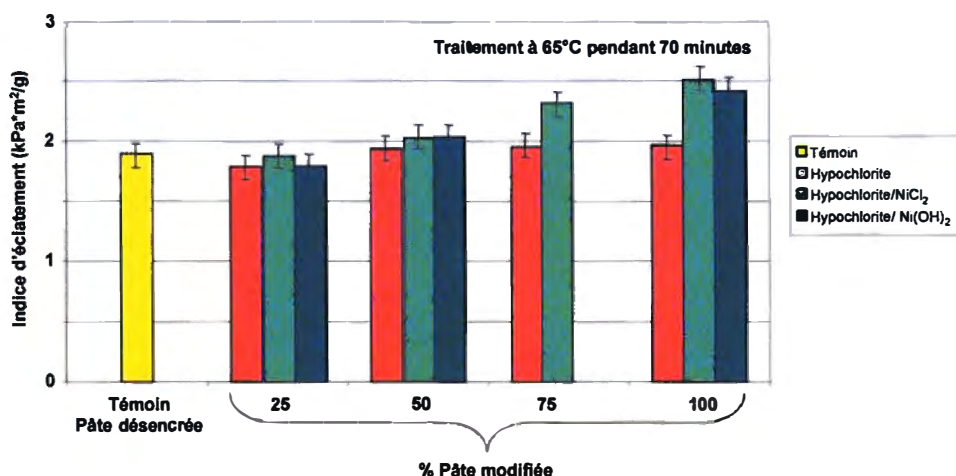


Figure 5.14 Indice d'éclatement pour la pâte désencrée oxydée

Nous pouvons constater que l'indice d'éclatement suit relativement la même tendance que la longueur de rupture pour ce qui est de la pâte oxydée à l'aide des systèmes catalytiques, alors que l'indice d'éclatement est stable lors de l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul. On observe que le comportement de la pâte désencrée diffère de celui de la pâte kraft blanchie et non blanchie. Nous supposons que la lignine qui est plus présente dans la pâte désencrée modifie l'action des systèmes oxydants.

5.3.4 Indice de déchirure

L'indice de déchirure varie de façon proportionnelle avec la longueur des fibres, et de façon inversement proportionnelle avec la longueur de rupture. Comme pour la longueur de rupture et l'indice d'éclatement, les résultats sont présentés par type de pâte.

5.3.4.1 Pâte Kraft non blanchie

La figure 5.15 présente les résultats pour l'indice de déchirure pour chaque système d'oxydation, pour diverses proportions de pâte oxydée utilisée pour la fabrication des feuilles.

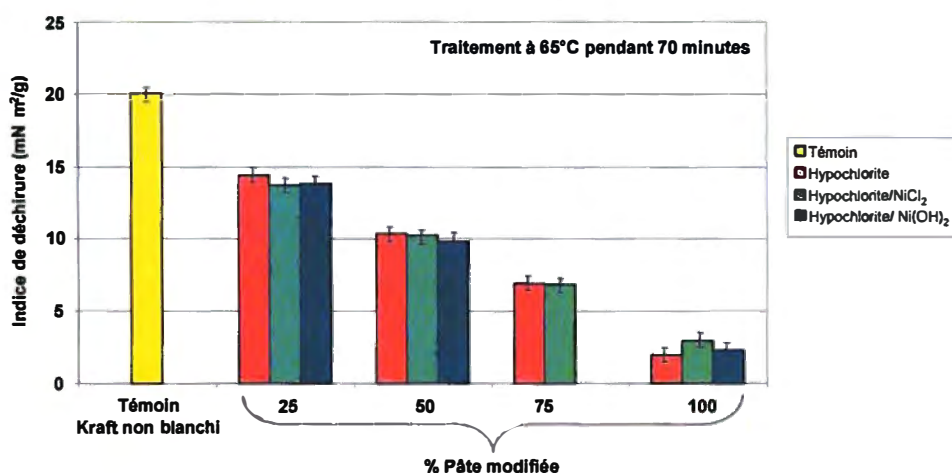


Figure 5.15 Indice de déchirure pour la pâte Kraft non blanchie oxydée

Nous pouvons donc constater que peu importe le système d'oxydation, l'oxydation fait chuter radicalement l'indice de déchirure, ce qui est logique puisque la longueur de rupture tend à augmenter légèrement, indiquant des liens plus forts entre les fibres.

5.3.4.2 Pâte Kraft blanchie

La figure 5.16 montre la comparaison de l'indice de déchirure pour chaque système d'oxydation appliqué à la pâte Kraft blanchie.

Comme dans le cas de la pâte Kraft non blanchie, l'oxydation, peu importe le système utilisé, fait chuter radicalement l'indice de déchirure, bien que comme nous l'avons constaté à la section 5.3.1, la longueur de rupture est légèrement améliorée par la présence d'une faible proportion de pâte oxydée et l'oxydation ne modifie pas significativement la longueur des fibres.

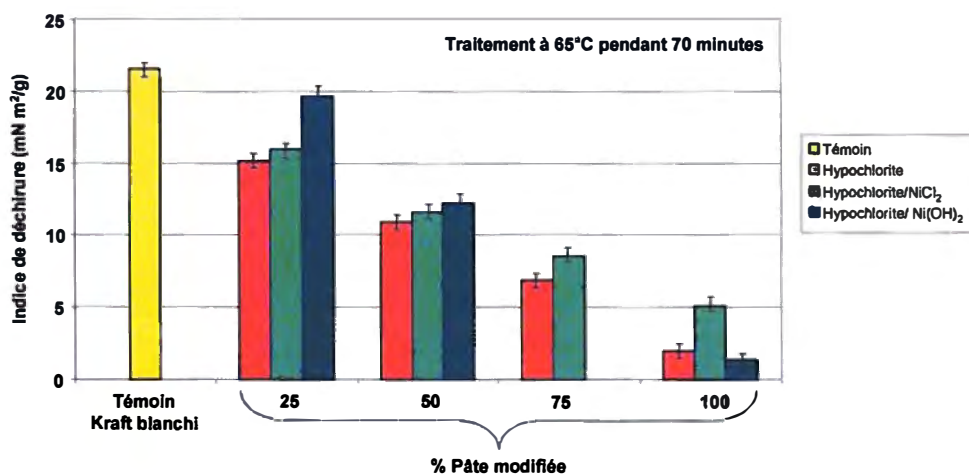


Figure 5.16 Indice de déchirure pour la pâte Kraft blanchie oxydée

5.3.4.3 Pâte désencrée

La figure 5.17 présente la comparaison de l'indice de déchirure de la pâte désencrée oxydée avec les systèmes proposés et utilisée dans diverses proportions.

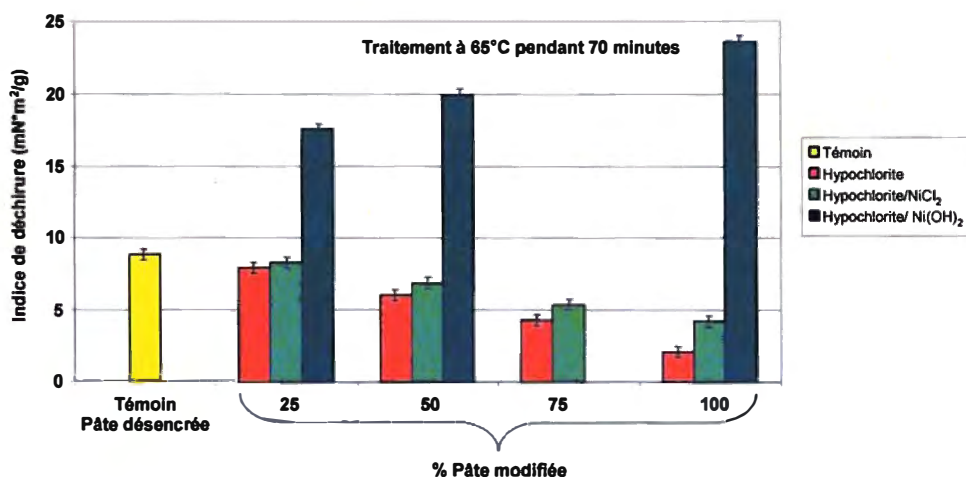


Figure 5.17 Indice de déchirure pour la pâte désencrée oxydée

La longueur de rupture croît avec l'augmentation de la proportion de pâte oxydée, l'augmentation de la longueur de rupture étant de l'ordre de 50% pour des papiers à 100% de pâte oxydée, peu importe le système utilisé. Conformément à la théorie, on observe ici une diminution de l'indice de déchirure croissant avec l'augmentation de la

proportion de pâte oxydée pour les systèmes caractérisés par l'utilisation de l'hypochlorite seul et par l'utilisation du chlorure de nickel.

On observe une augmentation spectaculaire de l'indice de déchirure croissant avec la proportion de pâte oxydée utilisée pour le système où le catalyseur est obtenu à partir du $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ce résultat surprenant va à l'encontre de la théorie qui veut que l'indice d'éclatement varie de façon inversement proportionnelle avec la longueur de rupture puisque l'on obtient une augmentation de la longueur de rupture et de l'indice de déchirure; bien que ce résultat soit inexplicable actuellement, il s'avère reproductible. Afin d'expliquer cette anomalie des travaux futurs devront être entrepris dans ce sens.

5.3.5 Niveau de blancheur

Le niveau de blancheur est très important dépendant des types de papiers souhaités, toute modification peut entraîner une diminution ou une augmentation du niveau de blancheur. Une diminution du niveau de blancheur peut engendrer des coûts fort importants. Compte tenu que nous travaillons avec des pâtes contenant de la lignine résiduelle, nous avons évalué l'interaction de l'oxydation sur le niveau de blancheur.

5.3.5.1 Pâte Kraft non blanchie

L'hypochlorite de sodium a été très utilisé dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques et désencrées. L'oxydation de la pâte devrait permettre une augmentation du niveau de blancheur. Il faut noter que pour les papiers fabriqués de proportions de pâte oxydée allant de 25% à 75%, le niveau de blancheur du papier est lié aussi à la coloration de la pâte témoin.

Dans tous les cas d'oxydation, le niveau de blancheur est augmenté de l'ordre de 50 points ISO lorsque l'on compare les papiers faits 100% de fibres oxydées par rapport au témoin constitué entièrement de fibres non modifiées.

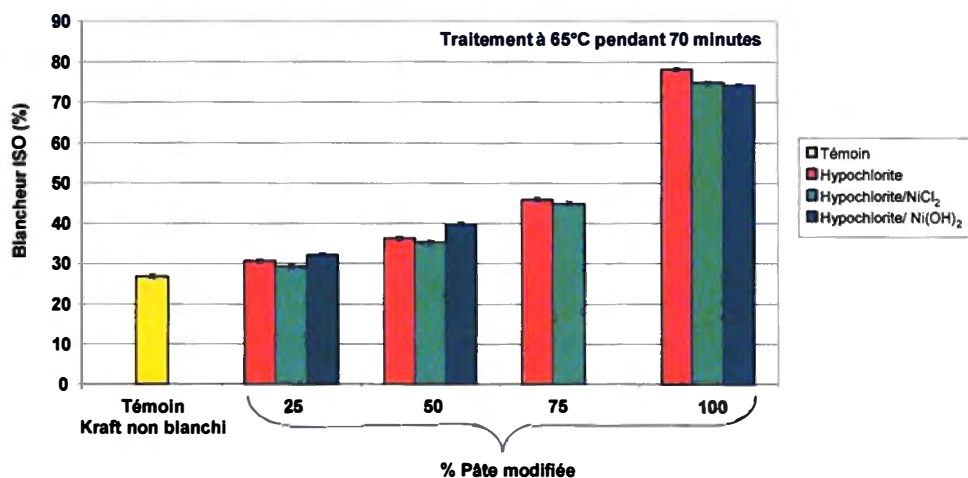


Figure 5.18 Blancheur ISO (%) pour la pâte Kraft non blanchie oxydée

5.3.5.2 Pâte Kraft blanchie

La pâte Kraft blanchie par définition contient très peu de lignine résiduelle suite à son blanchiment. La pâte Kraft blanchie utilisée dans le cadre de cette étude se caractérisait par un niveau de blancheur d'une pâte semi-blanchie (76 %ISO), ce qui a favorisé nos augmentations de blancheur d'une importance relative.

La figure 5.19 montre que l'oxydation, pour tous les systèmes, permet d'augmenter la blancheur.

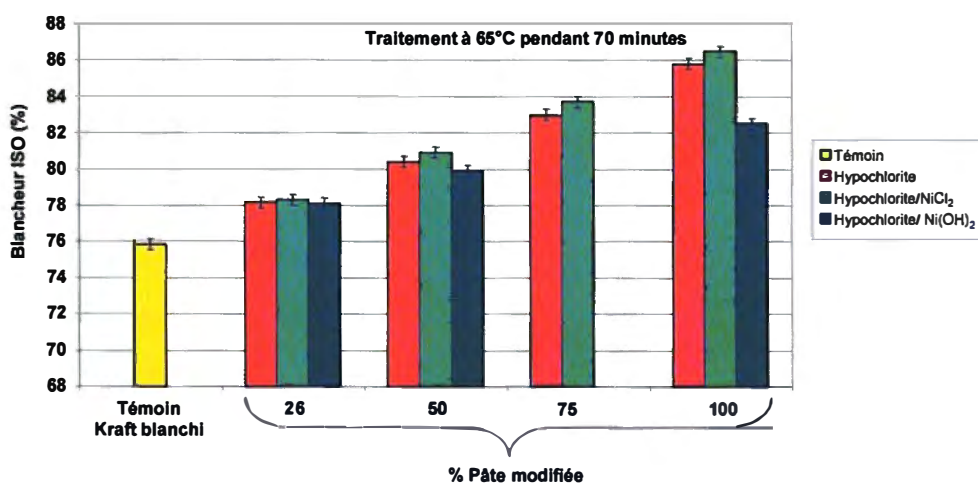


Figure 5.19 Blancheur ISO (%) pour la pâte Kraft blanchie oxydée

Toutefois, les oxydations réalisées avec l'hypochlorite de sodium seul et avec le catalyseur fait à partir du NiCl_2 se montre plus performantes que l'oxydation réalisée avec le catalyseur fait à partir du Ni(OH)_2 pour un papier présentant une forte proportion de pâte oxydée.

De plus, le système catalytique permet d'obtenir une meilleure blancheur que le système utilisant seulement l'hypochlorite, avec une augmentation de 10,5 points ISO pour le système catalytique versus 9 points pour le système utilisant l'hypochlorite seul.

5.3.5.3 Pâte désencrée

La figure 5.20 présente la comparaison des résultats du niveau de blancheur obtenue pour les trois systèmes d'oxydation.

Nous pouvons remarquer que l'utilisation de l'hypochlorite occasionne une perte de blancheur dans un papier 100% pâte oxydée. Cette constatation est prévisible compte tenu des conditions alcalines et de la présence de pâte thermomécanique dans la pâte désencrée.

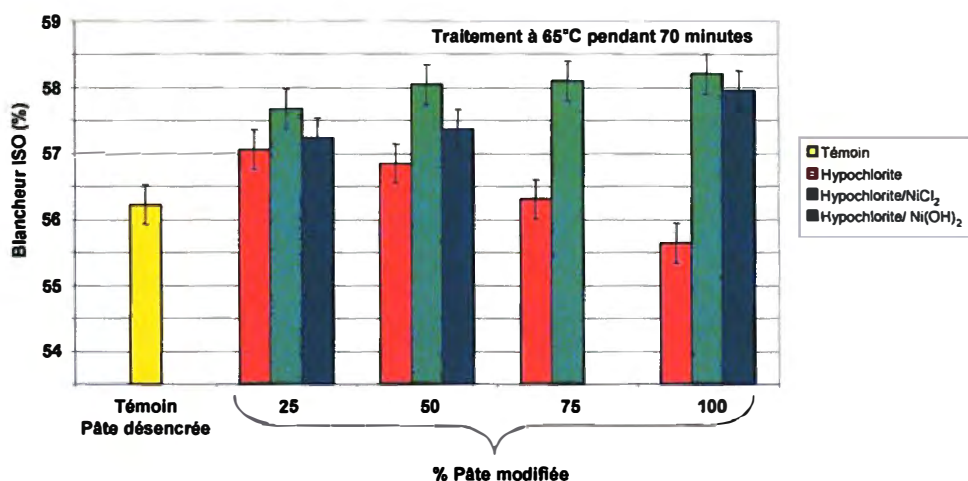


Figure 5.20 Blancheur (%) ISO pour la pâte désencrée oxydée

Les résultats obtenus sont similaires aux travaux de Leroux avec l'oxydation catalytique au TEMPO [12], des pertes de blancheur ont été observées avec 100% de pâte oxydée à

l'hypochlorite. Toutefois, l'utilisation des systèmes catalytiques utilisant le $\text{NiO}(\text{OH})$ permet de conserver et même d'augmenter le niveau de blancheur ISO de deux points, ce qui est très positif compte tenu des conditions de la réaction.

5.3.5.4 Rendement

Compte tenu des modifications apportées aux fibres, nous avons évalué le rendement de la réaction d'oxydation sur la pâte. Nous avons estimé nos pertes de rendement suite aux diverses manipulations à 2% et à dissolution de diverses matières durant la réaction.

La figure 5.21 présente l'histogramme comparatif du rendement des réactions d'oxydation réalisées avec les divers systèmes pour chaque pâte.

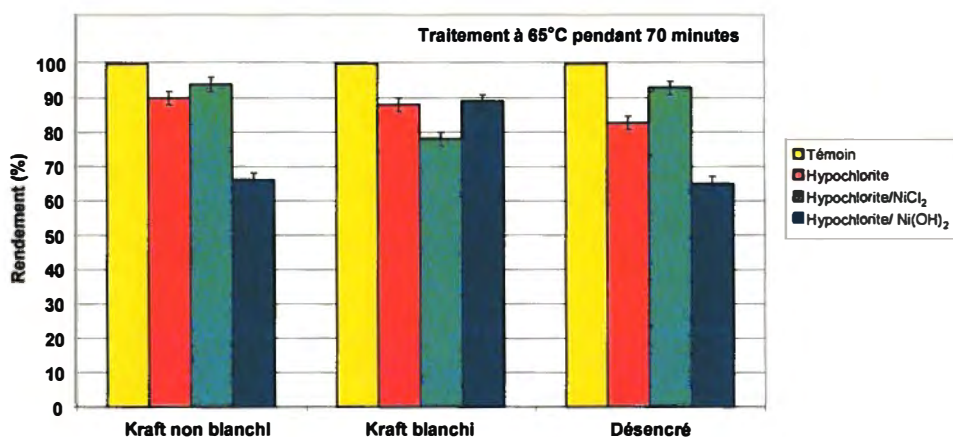


Figure 5.21 Rendement pour les différentes pâtes selon le traitement

En comparant l'effet de chacun des systèmes sur les pâtes à l'étude, on peut conclure que le système utilisant le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est le système qui dissout le plus la lignine présente dans la pâte. Suite à cette observation, nous pouvons constater que les rendements pour le Kraft non blanchi et la pâte désencrée (% pâte thermomécanique) sont significativement plus bas que les rendements obtenus pour ces pâtes avec les autres systèmes. Le rendement est également plus bas que le rendement obtenu avec le système utilisant le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur le pâte Kraft blanchie. Dans les pâtes contenant de la lignine, les meilleurs rendements sont obtenus avec le système utilisant le NiCl_2 afin d'obtenir le catalyseur.

Dans le cas de la pâte Kraft blanchie, qui contient très peu de lignine, les meilleurs rendements sont obtenus avec les systèmes utilisant le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et l'hypochlorite seul, le rendement ne démontrant pas de différence significative entre les deux systèmes.

5.3.6 Longueur de fibre

La longueur des fibres a des effets directs sur la qualité des propriétés physiques du papier [69]. La figure 5.22 illustre la longueur moyenne de fibres pour la pâte témoin et la pâte oxydée avec les divers systèmes et ce, pour chacune des pâtes. Ces moyennes ont été évaluées à l'aide de l'appareil FQA, en prenant pour chaque pâte la moyenne des longueurs de fibres moyennes données pour quatre échantillons, et l'incertitude sur la longueur moyenne des fibres correspond aux écarts types maximaux rencontrés à travers les quatre échantillons d'une même pâte.

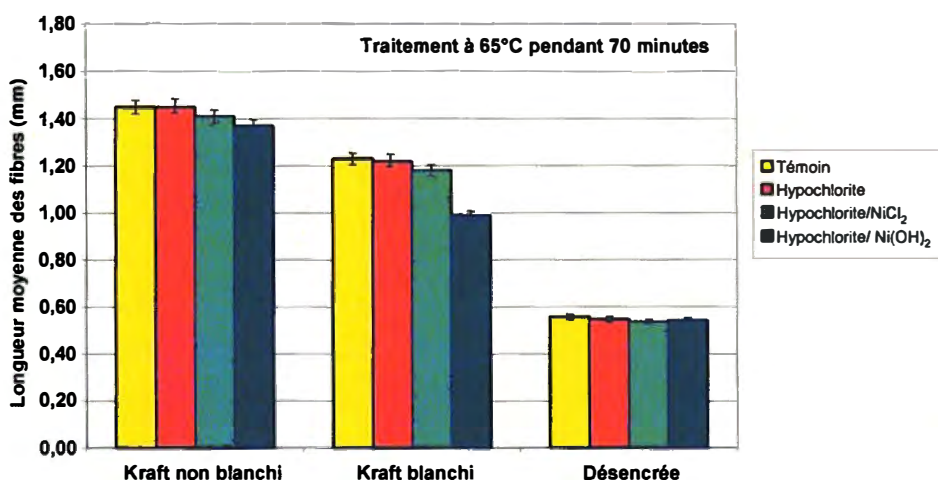


Figure 5.22 Longueur moyenne des fibres pour les différentes pâtes selon le traitement

L'observation de la longueur de fibres moyenne présentée à la figure 5.22 montre que dans la majorité des cas, exception faite du système Hypochlorite/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur la pâte Kraft blanchie, l'oxydation n'affecte pas de façon significative la longueur des fibres, ce qui permet d'avancer l'hypothèse qu'une diminution des propriétés mécaniques du papier ne serait pas due à une perte de longueur de fibre.

5.3.7 Groupements carboxyliques

La figure 5.23 illustre les résultats des dosages effectués sur la pâte oxydée avec les différents systèmes et sur la pâte témoin.

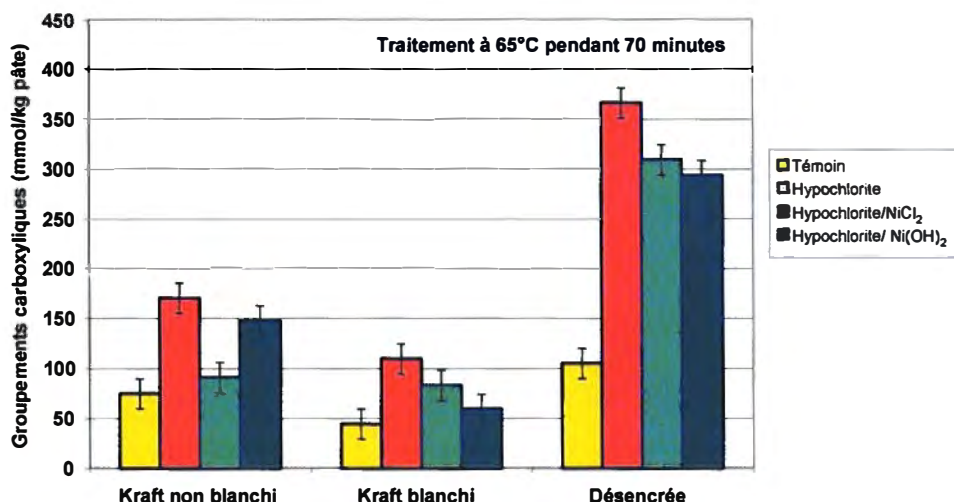


Figure 5.23 Groupements carboxyliques pour les différentes pâtes selon le traitement

Nous pouvons remarquer que la concentration en acides carboxyliques dans la pâte est la plus élevée lorsque seulement l'hypochlorite est utilisé. Ce résultat s'explique par le fait que l'hypochlorite seul est un oxydant non sélectif et qu'il oxyde la cellulose en plusieurs sites (figure 5.24) plutôt que les alcools primaires préférentiellement, et la lignine si elle est présente.

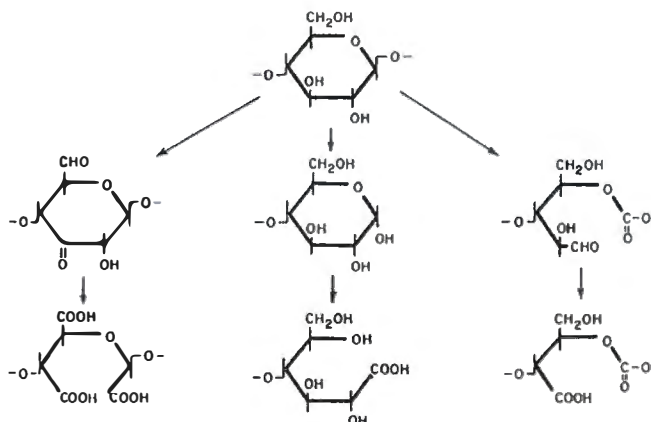


Figure 5.24 Oxydation de la cellulose par l'hypochlorite de sodium

Nous pouvons également constater que les deux systèmes catalytiques étudiés de même que l'oxydation à l'hypochlorite de sodium ont effectivement augmenté la concentration en groupements carboxyliques des trois pâtes à l'étude par rapport aux témoins, et ce de façon exceptionnelle dans le cas de la pâte désencrée. Considérant la non-sélectivité de l'hypochlorite de sodium et le fait que les systèmes catalytiques sélectifs ont produit une augmentation de la concentration en acides carboxyliques du même ordre que l'hypochlorite de sodium utilisé seul, nous pouvons affirmer que les systèmes catalytiques (NiO(OH)/hypochlorite et Ni(OH)₂/hypochlorite) sont efficaces, pour les trois pâtes étudiées.

5.3.8 Résultats comparatifs des réactions à 25 °C

Pour fin de comparaison mais surtout pour isoler l'effet de l'oxyde d'hydroxyde de nickel, des essais ont été réalisés à basse température (25°C). L'oxyde d'hydroxyde de nickel étant très réactif lorsque utilisé en proportions élevée à des températures de l'ordre de la température optimale trouvée à la section 3.4.2, il fut nécessaire de réaliser les essais décrits dans la présente section à température de la pièce. Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus à basse température pour les pâtes Kraft écrue, Kraft blanchie et désencrée. Afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus à basse (25°C) et haute température (65°C), les tableaux des résultats à haute température sont présentés dans l'annexe 1.

5.3.8.1 Kraft non blanchi

Le tableau 5.7 montre les résultats obtenus à basse température (25°C) avec la pâte Kraft non blanchie. Nous pouvons constater que l'utilisation du système catalytique dans lequel le catalyseur est formé à partir du dihydroxyde de nickel est le système qui permet d'augmenter le plus les propriétés mécaniques, la différence étant significative entre ces systèmes et les deux autres. On remarque que la longueur de rupture dans ce cas précis est de 30%, et il permet aussi une augmentation de l'indice d'éclatement, tout en étant le système qui permet de minimiser la diminution de l'indice de déchirure, offre le meilleur rendement et conduit à la plus importante concentration en acides carboxyliques.

Tableau 5.7 Résultats des différents traitements à 25 °C à la pâte Kraft non blanchie

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Kraft non blanchi, 25°C, 120 minutes	Longueur de rupture (km)	Hypochlorite	5,10	5,52	5,91	6,82	6,97
		Hypochlorite/NiCl ₂		5,34	5,88	6,56	6,92
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		5,75	6,36	6,84	7,49
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Hypochlorite	4,10	4,56	5,30	5,82	6,35
		Hypochlorite/NiCl ₂		4,36	4,61	4,86	4,86
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		4,81	5,04	5,73	6,10
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Hypochlorite	20,04	16,79	14,51	12,97	11,05
		Hypochlorite/NiCl ₂		16,12	12,66	9,71	7,14
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		16,50	15,18	13,62	14,12
	Blancheur ISO (%)	Hypochlorite	26,9	29,8	34,8	41,9	56,9
		Hypochlorite/NiCl ₂		30,4	35,6	44,5	67,9
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		30,1	35,0	42,7	54,3
	Rendement (%)	Hypochlorite	100,0				93,0
		Hypochlorite/NiCl ₂					87,0
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					94,0
	Longueur de fibre (mm)	Hypochlorite	1,45				1,5
		Hypochlorite/NiCl ₂					1,5
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					1,5
	% de fines (FQA)	Hypochlorite	19,6				17,6
		Hypochlorite/NiCl ₂					17,7
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					19,1
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Hypochlorite	75,00				77,30
		Hypochlorite/NiCl ₂					72,60
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					95,90

5.3.8.2 Kraft blanchi

Le tableau 5.8 montre les résultats des propriétés physiques et optiques obtenus pour les oxydations réalisées à basse température (25 °C) sur la pâte Kraft blanchie et une comparaison avec le système d'oxydation au TEMPO. La pâte Kraft blanchi dans des conditions de températures de la pièce a aussi servi à isoler l'effet du catalyseur utilisé seul, soit sans hypochlorite de sodium, généré avant l'ajout à la pâte.

Tableau 5.8 Résultats des différents traitements à 25 °C à la pâte Kraft blanchie

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Kraft blanchi, 25°C, 120 minutes	Longueur de rupture (km)	Hypochlorite	4,68	5,53	5,70	5,50	5,45
		Hypochlorite/NiCl ₂		5,08	5,21	5,00	4,70
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		4,93	4,62	4,45	3,98
		10 X charge NiCl ₂		5,02	4,96	4,81	4,14
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂		4,94	4,56	4,42	3,89
		TEMPO		5,25	5,52	6,17	6,26
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Hypochlorite	3,58	4,56	4,61	4,71	4,78
		Hypochlorite/NiCl ₂		3,87	3,34	2,89	2,70
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		3,87	3,58	3,38	3,03
		10 X charge NiCl ₂		3,50	3,30	2,63	2,05
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂		3,59	3,49	3,24	2,98
		TEMPO		3,61	3,20	3,08	3,07
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Hypochlorite	21,57	19,76	16,73	17,69	14,22
		Hypochlorite/NiCl ₂		14,06	8,23	6,95	3,33
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		15,84	10,66	7,14	2,93
		10 X charge NiCl ₂		15,95	11,56	9,62	3,54
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂		22,19	21,04	23,06	24,80
		TEMPO		20,18	19,79	19,36	18,52
	Blancheur ISO (%)	Hypochlorite	75,84	77,6	79,2	81,1	83,0
		Hypochlorite/NiCl ₂		78,3	80,3	82,9	86,1
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂		78,0	80,6	82,8	85,2
		10 X charge NiCl ₂		78,1	80,1	82,6	86,1
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂		77,3	79,2	80,4	82,3
		TEMPO		78,0	79,2	80,5	81,5

Nous pouvons remarquer que l'utilisation de l'hypochlorite seul est le moyen d'oxydation qui permet d'augmenter la longueur de rupture et l'indice d'éclatement à 25°C, les résultats obtenus sont légèrement inférieurs à l'oxydation avec le TEMPO. L'ajout de proportions variables de pâte oxydée permet l'augmentation de la longueur de rupture. En ce qui concerne l'indice de déchirure, celui-ci est lié à l'augmentation de la longueur de rupture, ce qui est observé dans tous les cas présentés sauf avec l'utilisation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel seul, celui-ci permet l'augmentation de l'indice de déchirure. Pour ce qui est du niveau de blancheur, les systèmes avec catalyseur, sauf le système utilisant le TEMPO et le système utilisant l'hydroxyde d'oxyde de nickel seul en

grande quantité, sont sensiblement plus performant que le système utilisant l'hypochlorite seul.

Le tableau 5.9 montre les caractéristiques de la pâte Kraft blanchie oxydée à 25°C. On remarque que le rendement le plus faible est observé avec le TEMPO, alors que le rendement le plus élevé est observé lors de l'utilisation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel seul.

Tableau 5.9 Résultats des différents traitements à 25 °C de la pâte Kraft blanchie (suite)

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Kraft blanchi, 23°C, 120 minutes (suite)	Rendement (%)	Hypochlorite	100,00				94,80
		Hypochlorite/NiCl ₂					90,60
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					96,60
		10 X charge NiCl ₂					79,00
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂					98,00
		TEMPO					86,80
	Longueur de fibre (mm)	Hypochlorite	1,23				1,31
		Hypochlorite/NiCl ₂					1,28
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					1,11
		10 X charge NiCl ₂					1,23
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂					1,13
		TEMPO					1,45
	% de fines (FQA)	Hypochlorite	23,27				21,30
		Hypochlorite/NiCl ₂					19,80
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					23,60
		10 X charge NiCl ₂					19,00
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂					23,10
		TEMPO					16,80
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Hypochlorite	44,50				54,20
		Hypochlorite/NiCl ₂					96,40
		Hypochlorite/Ni(OH) ₂					43,40
		10 X charge NiCl ₂					134,50
		NiO(OH) équivalent à 10 X charge NiCl ₂					46,60
		TEMPO					462,50

En analysant la longueur moyenne des fibres pour chaque cas, on peut conclure que le TEMPO provoque la dissolution d'une quantité importante de particules fines, ce qui est de plus confirmé par le pourcentage de particules fines donné par l'appareil FQA.

Nous pouvons également constater que l'utilisation en grande quantité du dihydroxyde de nickel comme catalyseur ou de l'hydroxyde d'oxyde de nickel seul font diminuer la longueur de fibres. Nous pouvons constater que le TEMPO est le plus efficace pour augmenter la concentration de la pâte en acides carboxyliques, suivi par l'utilisation du chlorure de nickel comme catalyseur.

5.3.8.3 Pâte désencrée

Le tableau 5.10 présente les résultats obtenus pour la pâte désencrée oxydées à 25°C, avec l'hypochlorite seul, et avec le chlorure de nickel comme catalyseur. Les résultats nous montrent que l'utilisation de l'hypochlorite seul permet une augmentation de l'indice d'éclatement supérieure comparativement à l'utilisation du système hypochlorite/NiO(OH) à partir du NiCl_2 et une diminution de l'indice de déchirure inférieure comparativement à ce même système catalytique.

À cette température, l'utilisation de l'hypochlorite seul augmente le niveau de blancheur de deux points, alors que l'on observe une diminution d'environ deux points du niveau de blancheur lors de l'utilisation du chlorure de nickel comme catalyseur. Ainsi, l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul à température ambiante est plus avantageuse pour ce qui est de l'indice de déchirure, l'indice d'éclatement et le niveau de blancheur. Par contre, nous pouvons observer que la longueur moyenne des fibres et la concentration en acides carboxyliques sont favorisées par l'utilisation du chlorure de nickel comme catalyseur.

Les résultats à 25°C sont intéressant particulièrement pour la pâte Kraft non blanchie, pâte pour laquelle l'utilisation du système catalytique à base de dihydroxyde de nickel permet de maximiser les propriétés mécaniques, même pour un papier entièrement fait de pâte oxydée.

Tableau 5.10 Résultats des différents traitements à 25 °C avec la pâte désencrée

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Désencré, 23°C, 120 minutes	Longueur de rupture (km)	Hypochlorite	3,24	3,64	4,22	4,92	5,07
		NiCl ₂		3,43	3,83	4,27	4,93
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Hypochlorite	1,89	2,21	2,40	2,67	3,39
		NiCl ₂		1,95	2,25	2,54	2,93
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Hypochlorite	8,86	9,32	9,25	8,46	7,80
		NiCl ₂		8,19	7,80	6,73	5,41
	Blancheur ISO (%)	Hypochlorite	56,2	57,7	57,6	57,9	58,0
		NiCl ₂		57,0	56,3	55,7	53,8
	Rendement (%)	Hypochlorite	100,00				87,5
		NiCl ₂					94,3
	Longueur de fibre (mm)	Hypochlorite	0,56				0,52
		NiCl ₂					0,55
	% de fines (FQA)	Hypochlorite	39,85				42,50
		NiCl ₂					41,00
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Hypochlorite	105,00				245,50
		NiCl ₂					291,10

L'étude des réactions à 25°C sur le Kraft blanchi a permis de comparer l'action de trois autres systèmes en plus des systèmes étudiés, soit un système pour lequel la quantité de chlorure de nickel est multipliée par 10, un système où le catalyseur hydroxyde d'oxyde de nickel est réalisé avant l'ajout à la pâte à partir de dix fois la quantité de chlorure de nickel habituelle et dans l'hypochlorite de sodium résiduel, et un dernier système utilisant le TEMPO avec 50% de la charge de réactifs décrite dans des études récentes [10] et un temps de réaction de 45 minutes.

Il était opportun de réaliser cette comparaison sur la pâte Kraft blanchie et à basse température, car d'une part la pâte Kraft blanchi était la plus propre et la moins susceptibles de créer des réactions secondaires, et d'autre part parce que certaines réactions sont trop rapides et instables à haute température, notamment celles utilisant 10 fois la quantité de chlorure de nickel habituelle et celle utilisant directement l'hydroxyde d'oxyde de nickel formé avant ajout à la pâte à partir de 10 fois la quantité de chlorure de nickel habituelle et sans hypochlorite de sodium résiduel.

Nous avons constaté que les propriétés physiques pour ce qui est de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement sont maximisées par l'utilisation du TEMPO et l'utilisation de l'hypochlorite seul, alors que, contrairement aux prévisions possibles tenant compte d'une longueur de fibre qui demeure près constante et une longueur de rupture qui a tendance à augmenter, l'utilisation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel généré avant l'ajout à la pâte à partir de 10 fois la quantité habituelle de chlorure de nickel et sans hypochlorite de sodium résiduel permet d'augmenter l'indice de déchirure. Par contre, la blancheur est maximisée par l'utilisation du chlorure de nickel.

Dans le cas de la pâte désencrée, l'utilisation du chlorure de nickel pour générer le catalyseur n'a pas d'avantage sauf de favoriser un rendement plus élevé, une teneur en groupements carboxyliques plus élevée et de favoriser la conservation de la longueur moyenne des fibres.

5.4 Cas particulier d'une pâte thermomécanique

Un essai préliminaire avec une pâte thermomécanique (indice d'égouttage : 150 mL) pour la production de papier a été effectué. Une perte de rendement atteignant 30% a été observée et a été considérée excessive par rapport aux gains en propriétés physiques. Par contre, un cas particulier de pâte thermomécanique a été étudié : il s'agit d'une pâte peu raffinée présentant un indice d'égouttage de 800 mL et qui crée très peu de liaisons interfibres.

La distribution de la longueur moyenne des fibres montre une forte part de fines et de fibres grossières que l'on peut considérer comme des bûchettes. La perte de rendement observée dans ce cas était beaucoup moindre, étant inférieure à 15%. Le tableau 5.11 montre les résultats qui ont été obtenus pour cette pâte suite à une oxydation de 70 minutes à 65 °C.

Il faut mentionner que l'oxydation change radicalement l'apparence et le comportement de la pâte et des feuilles. Les feuilles produites avec la pâte témoin n'ont pratiquement aucune force, des particules s'en détachent par un simple frottement doux ou lorsque

exposées à un courant d'air. Les feuilles de pâte oxydée démontrent une forte cohésion, sont très solides et relativement difficiles à déchirer; elles ont l'apparence d'un carton solide.

Tableau 5.11 Résultats pour le traitement d'un cas particulier de pâte thermomécanique à 65°C

Propriétés	Pâte non modifiée	Pâte oxydée
Grammage (g/m²)	193,46	229,35
Volume spécifique (cm³/g)	3,608	2,599
Densité (g/cm³)	0,277	0,385
Longueur de rupture (km)	0,001	1,286
Allongement (%)	0,020	2,007
TEA (g/cm)	0,007	41,000
Charge à la rupture (kg)	0,003	4,435
Indice d'éclatement (kPa*m²/g)	0,000	0,711
Indice de déchirure (mN*m²/g)	0,754	4,700
Blancheur (% ISO)	25,5	58,0

Comme le démontrent les résultats présentés au tableau ci-dessus, toutes les propriétés se trouvent améliorées par l'oxydation, et de façon plus que substantielle. La longueur de rupture, pratiquement inexistante, passe de 0,001 à 1,286 km; l'indice d'éclatement inexistant passe à une valeur de 0,711 kPa*m²/g; l'indice de déchirure est multiplié par 6 et la blancheur est augmentée de 32 points. Toutes ces améliorations sont possibles en maintenant un rendement supérieur à 85%.

Le problème qui a été remarqué avec une pâte thermomécanique ordinaire servant à la production de papier et qui consistait en une perte de rendement excessive peut être

solutionné par l'utilisation d'une pâte beaucoup moins raffinée. Une pâte thermomécanique servant à la production de panneaux de faible densité ou une pâte utilisée pour la production de cartons peut être considérablement améliorée par l'oxydation, un tel traitement augmentant la cohésion, l'apparence et l'uniformité de la surface. L'augmentation de la blancheur de la pâte nous confirme que une portion de la lignine est dissoute. De plus, en oxydant de la pâte thermomécanique papetière, on obtient un filtrat fortement coloré d'une teinte brun-orangé, ce qui appuie l'hypothèse d'une dissolution partielle de la lignine causant une perte de rendement. Le fait d'appliquer la méthode à une pâte grossière surtout composée de bûchettes rend la dissolution de la lignine plus difficile, ce qui permet de diminuer les pertes de rendement.

Chapitre 6 - Conclusion

6.1 Optimisation de la réaction d'oxydation

L'optimisation des conditions de réaction a permis d'obtenir les meilleures températures, les meilleurs temps de réactions, le pH optimum et les concentrations de réactifs optimaux. Ces conditions ont été déterminées de façon à conserver la longueur des fibres tout en maximisant la concentration en acides carboxyliques de la pâte. La longueur de fibre à maintenir a été choisie comme paramètre pour l'optimisation en considérant qu'une trop forte oxydation entraîne des coupures de la chaîne cellulosique ou une dépolymérisation qui a pour conséquence une diminution de la longueur moyenne des fibres. La maximisation de la concentration en acides carboxyliques de la pâte a été choisie comme second paramètre d'optimisation compte tenu que l'un de nos objectifs est d'accroître non seulement la concentration en acides carboxyliques mais d'augmenter les liaisons interfibres.

Les conditions optimales obtenues sont : une température de 65 °C, un temps de réaction de 70 minutes, un pH compris entre 9,0 et 9,3, avec des concentrations de réactifs correspondant à des concentrations stœchiométriques aux alcools primaires évaluées sur la pâte. Le rapport entre les deux concentrations est fonction également du type d'agent oxydant ainsi pour l'hypochlorite de sodium le rapport est de 1 :1 tandis que dans le système hypochlorite/chlorure de nickel le rapport est de 0,85/100.

Notre étude sur la récupération du catalyseur a démontré qu'un lavage avec de l'acide hydrochlorique 0,1M est efficace pour dissoudre le catalyseur adsorbé sur les fibres et permet de récupérer les composés de nickel sous forme de chlorure de nickel en solution aqueuse.

6.2 Température de réaction de 65 °C

Les réactions à haute température (65 °C) sur les différentes pâtes ont été étudiées parce qu'il a été démontré que ces conditions permettaient de maximiser à la fois la longueur moyenne de fibre et la concentration en acides carboxyliques.

6.2.1 Oxydation de la pâte Kraft non blanchie à 65 °C

Pour la pâte Kraft non blanchie, une incorporation de 25% de pâte oxydée permet d'augmenter la longueur de rupture d'environ 10%, quelque soit le système d'oxydation utilisé. Pour des proportions de pâte oxydée supérieures à 50%, l'oxydation avec l'hypochlorite de sodium occasionne une importante diminution de la longueur de rupture, par contre l'utilisation d'un système catalytique atténue cette diminution, le système le plus performant est le système utilisant le dihydroxyde de nickel pour la formation du catalyseur.

Les résultats pour l'indice de déchirure des papiers sont les mêmes pour les trois systèmes d'oxydation, l'oxydation diminuant considérablement l'indice de déchirure.

Tous les systèmes d'oxydation permettent d'améliorer considérablement le niveau de blancheur de la pâte, des gains de 50 points ISO sont obtenus, pour une blancheur finale entre 75 et 78. L'utilisation de l'hypochlorite seul permet d'atteindre le plus haut niveau de blancheur.

Le meilleur rendement dans le cas de la pâte Kraft non blanchie est obtenu avec l'utilisation du système catalytique utilisant le chlorure de nickel; le rendement est alors de 94%. C'est également ce système qui nous permet d'obtenir la meilleure transformation de groupements hydroxyles en acides carboxyliques. Pour une teneur en groupements carboxyliques initiale de 75 mmol/kg de pâte, le système catalytique permet d'augmenter cette concentration à 170 mmol/kg, comparativement à 91 mmol/kg dans le cas de l'utilisation de l'hypochlorite seul.

6.2.2 Oxydation de la pâte Kraft blanchie à 65 °C

Pour la pâte Kraft blanchie oxydée, l'utilisation de 25% de pâte oxydée dans un papier permet une augmentation d'environ 10% de la longueur de rupture. Pour des proportions supérieures à 25% de pâte oxydée uniquement avec l'hypochlorite de sodium fait chuter la longueur de rupture. Par contre, le système catalytique chlorure de nickel/hypochlorite permet d'augmenter la longueur de rupture et ce jusqu'à 75% de pâte oxydée ajoutée dans le papier.

Comme pour la pâte Kraft non blanchie, l'oxydation de la pâte, quelque soit le système utilisé, fait chuter considérablement l'indice de déchirure.

Les trois systèmes d'oxydation permettent d'améliorer le niveau de blancheur des pâtes. Le système catalytique utilisant le chlorure de nickel permet le meilleur gain de blancheur, soit 10,5 points ISO, 9 points ISO sont possible avec l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul.

Des rendements de l'ordre de 88 et 89% peuvent être obtenus par l'oxydation de la pâte avec l'hypochlorite de sodium seul ou avec le système catalytiques dihydroxyde de nickel/hypochlorite.

Les meilleurs résultats de formation d'acides carboxyliques sont obtenus avec l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul, la concentration en acides carboxyliques passant de 44,5 à 109,6 mmol/kg de pâte, le système catalytique utilisant le chlorure de nickel permet d'atteindre une teneur finale de l'ordre de 83,4 mmol/kg.

6.2.3 Oxydation de la pâte désencrée à 65 °C

L'oxydation de la pâte désencrée a permis une augmentation de la longueur de rupture, de l'ordre de 49 à 58% pour un papier fabriqué à 100% de fibres oxydées, quel que soit le système utilisé.

Généralement l'indice de déchirure varie de façon inversement proportionnelle à la longueur de rupture, les résultats de l'oxydation de la pâte avec l'hypochlorite seul de

même qu'avec le système catalytique chlorure de nickel/hypochlorite respectent cette tendance. Toutefois, l'utilisation du système catalytique dihydroxyde de nickel/hypochlorite permet une augmentation substantielle de l'indice de déchirure en fonction de l'augmentation des fibres oxydées dans le papier, une augmentation de l'ordre de 167% pour un papier entièrement fait de fibres oxydées. Ce phénomène est reproductible mais demeure inexplicable pour l'instant.

L'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul cause une légère perte de blancheur, de l'ordre de 2 points ISO. Ce phénomène a également été noté dans les travaux de Leroux [12] sur l'utilisation du TEMPO. L'utilisation des systèmes catalytiques permet de gagner jusqu'à deux points de blancheur.

Au niveau du rendement, la réaction utilisant le chlorure de nickel pour la formation du catalyseur offre les meilleurs résultats, avec un rendement de 93%. L'utilisation de l'hypochlorite seul réduit le rendement à 83% ce qui signifie que l'hypochlorite solubilise des éléments de la pâte ou réduit la longueur des fibres. L'utilisation du système catalytique dihydroxyde de nickel/hypochlorite diminue considérablement le rendement de la pâte, il atteint 65% et ce même s'il permet une augmentation substantielle de l'indice de déchirure. Il est cependant important de mentionner que l'optimisation des conditions n'a pas été effectuée en fonction de la pâte désencrée; un ajustement des conditions pourrait permettre de conserver l'efficacité du système et d'augmenter le rendement de la réaction.

Les trois systèmes d'oxydation augmentent considérablement la concentration en acides carboxyliques de la pâte, l'utilisation de l'hypochlorite de sodium offre la meilleure augmentation de la concentration en groupements carboxyliques, passant de 105 mmol/kg de pâte à 366 mmol/kg de pâte. Les résultats observés avec les systèmes catalytiques montrent une teneur en groupements carboxyles de près de 300 mmol/kg.

6.3 Température de réaction de 25 °C

Bien que les résultats obtenus à la température de la pièce ne correspondent pas à l'optimum, nous présentons les résultats, car elles ont servi de base à l'évaluation des conditions opératoires optimales. De telles conditions peuvent permettre des économies d'énergie si l'oxydation est réalisée sur la pâte ayant retrouvé une température plus basse. Les résultats de chaque type de pâte ont été traités séparément.

6.3.1 Oxydation de la pâte kraft non blanchi à 25 °C

Pour la pâte Kraft non blanchie, tous les systèmes d'oxydation permettent l'augmentation de la longueur de rupture, par contre, le système catalytique utilisant le dihydroxyde de nickel se distingue des autres systèmes en permettant une amélioration substantielle de la longueur de rupture (tableau 5.5). L'augmentation de la longueur de rupture pour un papier entièrement fabriqué de fibres oxydées est de 50%. De plus, ce système permet d'atténuer la diminution de l'indice de déchirure. On observe une diminution de l'indice de déchirure de 30%, alors que les autres systèmes provoquent une diminution de 45% à 65% de l'indice de déchirure pour un papier entièrement fait de fibres oxydées.

Les trois systèmes oxydants permettent une forte augmentation du niveau de blancheur du papier, l'hypochlorite de sodium seul permet une augmentation de 41 points ISO, alors que les deux autres systèmes permettent une augmentation de 28 à 30 points, pour une blancheur finale entre 54 et 68 % ISO.

Le meilleur rendement est observé avec le système utilisant le dihydroxyde de nickel; le rendement est de 94%. Dans le cas des trois systèmes d'oxydation, la longueur de fibres est très peu affectée.

Le système utilisant le dihydroxyde de nickel est le seul système qui permet une faible augmentation de la concentration en acides carboxyliques dans la pâte, de 75 mmol/kg de pâte à 96 mmol/kg. Dans les deux autres cas, la teneur en groupements carboxyliques est considérée stable.

6.3.2 Oxydation de la pâte kraft blanchi à 25 °C

La pâte Kraft blanchie oxydée à 25°C diffère des autres cas, tous les systèmes oxydants étudiés permettent l'augmentation de la longueur de rupture lorsque la pâte oxydée est utilisée en faibles proportions dans les papiers (tableau 5.6 et 5.7). Pour un papier fait à 100% de fibres oxydées, le meilleur système est celui utilisant le TEMPO [12]. Par contre, pour un papier fait de 25% de fibres oxydées, le meilleur système est celui utilisant l'hypochlorite de sodium seul.

En ce qui l'indice d'éclatement, quelque soit la proportion de pâtes oxydées, les résultats sont les meilleurs avec l'utilisation de l'hypochlorite de sodium seul.

Les résultats pour ce qui est de l'indice de déchirure sont très variables. L'utilisation du catalyseur $\text{NiO}(\text{OH})$ permet une augmentation de l'indice de déchirure peu importe la proportion de fibres oxydées utilisée. L'hypochlorite utilisé seul et le système utilisant le TEMPO engendre une légère diminution de l'indice de déchirure, alors que les autres systèmes engendrent une très forte diminution de l'indice de déchirure.

L'utilisation du chlorure de nickel permet de maximiser la blancheur ISO, alors que le rendement est maximisé par l'utilisation de l'hydroxyde d'oxyde de nickel sans hypochlorite de sodium résiduel.

Au niveau de l'augmentation de la teneur en acides carboxyliques, le TEMPO est très supérieur avec 463 mmol/kg de pâte. Le chlorure de nickel s'avère toutefois efficace, avec des augmentations moindres, mais de loin supérieures à l'utilisation de l'hypochlorite seul.

6.3.3 Oxydation de la pâte désencrée à 25 °C

L'utilisation du chlorure de nickel comme catalyseur dans le cas du désencrée oxydé à basse température se montre moins efficace, l'augmentation des propriétés physiques est légèrement moindre que dans le cas de l'utilisation de l'hypochlorite seul (tableau 5.8).

Toutefois, l'utilisation du catalyseur permet un gain plus important en acides carboxyliques de même qu'un rendement meilleur.

6.4 Oxydation d'un pâte thermomécanique (cas particulier)

Notre étude sur la pâte thermomécanique est très limitée et il ne fait aucun doute que des essais supplémentaires devront être effectués. La pâte thermomécanique que nous avons utilisée contenant une forte quantité de fibres grossières (indice d'égouttage : 800), celle-ci servait pour la fabrication de panneaux. À une température d'oxydation de 65 °C, les rendements obtenus étaient de l'ordre de 85 à 90%. Les gains en propriétés physiques sont substantiels, l'augmentation des propriétés est très élevée, la longueur de rupture passe de 0,001 à 1,286 km, l'indice d'éclatement de 0 à 0,71 kPa*m²/g, l'indice de déchirure de 0,754 à 4,7 mN*m²/g et le niveau de blancheur de 25 à 58 % ISO.

Le type d'oxydation catalytique à base de chlorure de nickel, tel que présenté, pourrait être utilisé dans la fabrication du carton en diminuant l'énergie de raffinage appliquées aux copeaux de même que sur des fibres longues et des rejets de raffinage.

6.5 Effet du type de pâte

Les différences entre chaque pâte occasionnent des résultats très différents, qui l'on peut attribuer notamment à la quantité et au type de lignine présent, de même qu'aux caractéristiques des fibres comme telles. On a entre autre constaté que dans les cas de la pâte thermomécaniques, les fibres moins raffinées permettent de préserver le rendement. De plus, chaque pâte se montre plus réceptive ou réagit mieux à un système particulier; ainsi le système soit être adapté aux caractéristiques de la pâte.

6.6 Effet de la présence de lignine

Il a été observé que la présence de lignine, native ou modifiée par la cuisson Kraft, a un léger effet inhibiteur sur la formation du catalyseur. À cet effet, la formation du catalyseur est confirmée par l'apparition d'une très forte coloration noire de la pâte, et cette coloration apparaît plus lentement dans les cas de la pâte thermomécanique et de la

pâte Kraft écrue. Nous pouvons conclure avec ces résultats que le type de lignine, native ou oxydée par le cuisson Kraft, a un effet sur la réaction et ses résultats.

6.7 Coûts

L'étude qui nous a poussé à étudier la possibilité d'oxyder la pâte avec un système catalytique utilisant l'hypochlorite de sodium et un composé de nickel était décrite comme « verte » et économique. L'analyse de la réaction utilisant le chlorure de nickel sur la base des coûts peut être faite à partir des faits qu'à long terme, en conservant les mêmes proportions de réactifs, on utilisera 1,267 kg de chlorure de nickel pour oxyder une tonne métrique de pâte, et obtenir 0,9 tonne de pâte oxydée en moyenne si le rendement est de 90%. Considérant que le prix en gros du chlorure de nickel, suivant le grade recherché, se situe aux environs de 20\$ à 40\$ du kilogramme [70] selon le site internet d'un fournisseur nord-américain et que l'hypochlorite de sodium est un produit très abordable, on peut effectivement affirmer que la réaction est économique.

6.8 Perspectives

Les systèmes proposés utilisant l'hydroxyde d'oxyde de nickel comme catalyseur obtenu à partir du chlorure de nickel ou du dihydroxyde de nickel sont efficaces pour améliorer les propriétés de la pâte. Nos résultats ont montrés qu'il est possible de récupérer une très forte proportion du nickel soit environ 90%, par contre, des quantités de nickel supérieures à 100 mg/kg sec de pâte demeurent adsorbées sur la pâte. Compte tenu que le nickel est un métal de transition et qu'il peut causer une consommation excessive d'agents de blanchiment (peroxyde, hydrosulfite), une étude de cette adsorption devrait faire l'objet d'essais afin d'évaluer l'effet de celle-ci sur le blanchiment.

Les mécanismes de formation du catalyseur et d'oxydation de la pâte sont complexes et demeurent hypothétiques actuellement, ils devraient faire l'objet d'une recherche plus fondamentale.

Même si la réaction d'oxydation avec les systèmes catalytiques est considérée comme «verte», l'impact environnemental de la réaction d'oxydation de la pâte avec l'hypochlorite seul et les catalyseurs n'a pas fait l'objet de notre étude. Des éléments tels que le chlore résiduel, la présence de sous-produits halogénés, les matières en suspension, les solides dissous, la demande chimique en oxygène et la demande biologique en oxygène devraient notamment être quantifiés.

Comme nous l'avons constaté, selon la pâte oxydée, certaines propriétés papetières subissent des réductions, à titre d'exemple la longueur de rupture dans le cas du kraft blanchi avec de fortes proportions de fibres oxydées. Par contre d'autres propriétés subissent de fortes hausses, notamment l'indice de déchirure dans le cas de la pâte désencrée. Cette augmentation de l'indice de déchirure est très surprenante car la tendance générale observée sur les autres pâtes est une diminution de cette propriété avec les traitements d'oxydation. Théoriquement l'indice de déchirure diminue avec l'augmentation de la longueur de rupture. Nous avons également constaté que cette augmentation de l'indice de déchirure dans le cas de la pâte désencrée est reproductible. Il est donc légitime de se demander pourquoi l'oxydation augmente substantiellement l'indice de déchirure et quels sont les mécanismes qui y conduisent; les explications de ce phénomène doivent faire l'objet d'études ultérieures.

Nous avons démontré que les réactions d'oxydation à 65 °C sur la pâte désencrée et sur la pâte thermomécanique étaient très favorables. Des essais pilotes devraient être envisageables.

Considérant les résultats obtenus, les coûts approximatifs de la réaction, la facilité de mise en œuvre et le fait que la réaction est considérée «verte», la méthode proposée par cette étude est très prometteuse.

Annexe 1 : tableaux des résultats obtenus à haute température

Tableau des résultats obtenus à haute température avec la pâte Kraft non blanchie

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Kraft non blanchi, 65°C, 70 minutes	Longueur de rupture (km)	Eau de javel seulement	5,10	5,21	5,04	3,84	3,35
		NiCl ₂		5,56	4,98	4,54	4,26
		Ni(OH) ₂		5,51	5,08		4,89
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Eau de javel seulement	4,10	3,81	3,06	2,23	1,92
		NiCl ₂		3,92	3,56	2,72	2,32
		Ni(OH) ₂		3,31	2,65		2,03
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Eau de javel seulement	20,04	14,38	10,35	6,92	1,97
		NiCl ₂		13,73	10,23	6,86	2,94
		Ni(OH) ₂		13,83	9,85		2,29
	Blancheur ISO (%)	Eau de javel seulement	26,9	30,6	36,2	45,9	78,2
		NiCl ₂		29,3	35,2	44,9	74,8
		Ni(OH) ₂		32,1	39,6		74,2
	Rendement (%)	Eau de javel seulement	100,00				90,00
		NiCl ₂					94,00
		Ni(OH) ₂					66,00
	Longueur de fibre (mm)	Eau de javel seulement	1,45				1,51
		NiCl ₂					1,41
		Ni(OH) ₂					1,37
	% de fines (FQA)	Eau de javel seulement	19,60				17,90
		NiCl ₂					16,93
		Ni(OH) ₂					20,20
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Eau de javel seulement	75,00				91,10
		NiCl ₂					170,50
		Ni(OH) ₂					147,90

Tableau des résultats obtenus à haute température avec la pâte Kraft blanchie

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Kraft blanchi, 65°C, 70 minutes	Longueur de rupture (km)	Eau de javel seulement	4,68	4,97	4,49	4,14	3,19
		NiCl ₂		5,16	5,10	5,03	4,61
		Ni(OH) ₂		3,99	3,89		3,88
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Eau de javel seulement	3,58	3,46	2,82	2,19	1,74
		NiCl ₂		3,80	3,48	3,28	2,74
		Ni(OH) ₂		2,36	2,01		1,32
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Eau de javel seulement	21,57	15,14	10,86	6,83	1,93
		NiCl ₂		15,93	11,60	8,53	5,10
		Ni(OH) ₂		19,63	12,19		1,35
	Blancheur ISO (%)	Eau de javel seulement	75,8	78,2	80,4	83,0	85,8
		NiCl ₂		78,3	80,3	82,9	86,1
		Ni(OH) ₂		78,1	79,9		82,5
	Rendement (%)	Eau de javel seulement	100,00				88,00
		NiCl ₂					78,00
		Ni(OH) ₂					89,00
	Longueur de fibre (mm)	Eau de javel seulement	1,23				1,30
		NiCl ₂					1,18
		Ni(OH) ₂					0,99
	% de fines (FQA)	Eau de javel seulement	23,27				20,85
		NiCl ₂					22,78
		Ni(OH) ₂					24,20
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Eau de javel seulement	44,50				109,60
		NiCl ₂					83,40
		Ni(OH) ₂					59,50

Tableau des résultats obtenus à haute température avec la pâte désencrée

			% de pâte modifiée				
			0	25	50	75	100
Désencré, 65°C, 70 minutes	Longueur de rupture (km)	Eau de javel seulement	3,24	3,37	3,83	4,46	5,13
		NiCl ₂		3,39	3,73	4,26	5,04
		Ni(OH) ₂		3,29	3,84		4,83
	Indice d'éclatement (kPa*m ² /g)	Eau de javel seulement	1,89	1,78	1,93	1,95	1,96
		NiCl ₂		1,87	2,03	2,32	2,51
		Ni(OH) ₂		1,79	2,03		2,41
	Indice de déchirure (mN*m ² /g)	Eau de javel seulement	8,86	7,93	6,04	4,34	2,09
		NiCl ₂		8,31	6,83	5,37	4,22
		Ni(OH) ₂		17,54	19,92		23,63
	Blancheur ISO (%)	Eau de javel seulement	56,2	57,1	56,8	56,3	55,6
		NiCl ₂		57,7	58,0	58,2	58,2
		Ni(OH) ₂		57,2	57,4		58,0
	Rendement (%)	Eau de javel seulement	100,00				82,70
		NiCl ₂					93,00
		Ni(OH) ₂					65,00
	Longueur de fibre (mm)	Eau de javel seulement	0,56				0,55
		NiCl ₂					0,54
		Ni(OH) ₂					0,54
	% de fines (FQA)	Eau de javel seulement	39,85				41,20
		NiCl ₂					41,50
		Ni(OH) ₂					41,35
	Groupements carboxyliques (mmol/kg)	Eau de javel seulement	105,00				366,60
		NiCl ₂					309,30
		Ni(OH) ₂					293,60

Annexe 2 : dosage de l'hypochlorite de sodium dans l'eau de javel

Solutions nécessaires :

- Eau de javel
- Solution KI 10 % (25 mL par titrage)
- Solution H_2SO_4 2M (25 mL par titrage)
- Thiosulfate de sodium 0,1 N normalisé
- Amidon 2% (indicateur)

Matériel :

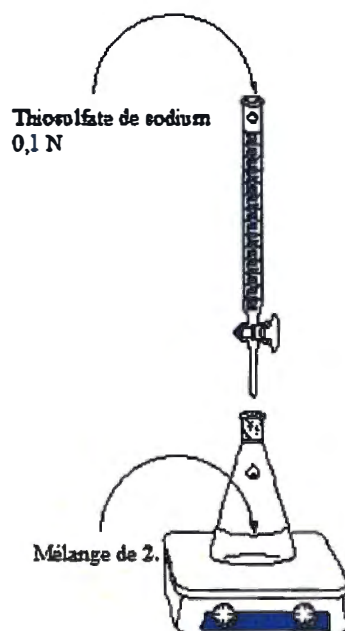
- 3 ballons 100 mL (triplicatas)
- 3 erlenmeyer 250 mL
- 1 burette
- 1 ballon 1 L

1. Dans un ballon jaugé, diluer avec une pipette 10 mL de l'eau de javel commerciale dans 100 mL total. Bien agiter.



2. Ajouter dans un erlenmeyer 250 mL, 50 mL d'eau. Avec une pipette ajouter 10 mL de la solution contenant l'échantillon préparé en 1, 25 mL de KI à 10 %, 25 mL de H_2SO_4 2 M. Ajouter également deux gouttes de solution d'amidon. La solution sera brune-bleue très foncée. Mettre sur plaque d'agitation et agiter avec un barreau magnétique.

3. Remplir la burette avec le thiosulfate 0,1 N et ajuster à zéro. Utiliser une burette qui a un volume d'au moins 20 mL pour assurer un titrage complet. Ajuster la burette vis-à-vis le erlenmeyer sous agitation et commencer le titrage. Continuer le titrage jusqu'à ce que le mélange du erlenmeyer devienne transparent. Prendre le volume de thiosulfate utilisé.



4. La concentration en mmol/L de NaOCl dans l'eau de Javel est connue en utilisant la formule suivante :

$$C_{OCl} (mmol / L) = \frac{C_{thio} \times V_{titrage}}{2 \times V_{éch}} \times 1000 \text{ mmol} / \text{mol} \times 10 (\text{dilution})$$

Ex : Un titrage effectué par la méthode décrite ci-haut nécessite 13,4 mL

$$C_{OCl} (mmol / L) = \frac{0,1 M \times 13,4 \text{ mL}}{2 \times 10 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mmol} / \text{mol} \times 10 = 670 \text{ mmol} / L$$

Les valeurs devraient être semblables à cette dernière.

5. Répéter la procédure trois fois pour assurer la validité des résultats.

Chapitre 7 - Bibliographie

- 1 Sundbolm, J., (1999), «*Papermaking Science and Technologie: Mechanical Pulping*», Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol. 5, Chap.15, The character and properties of mechanical pulps, p. 395-413.
- 2 Wagberg, L. et Solberg, D, (2002). «*Adsorption and Flocculation of Cationic Ployacrylamide and Colloidal Silica – Kinetic Aspects* », Das Papier : Science and Technology, ipw 12/2002.
- 3 TECH 2003 : *Chimie de la partie humide : manuel de référence*, Agents de force humide et Agents de force sèche, Association technique des pâtes et papiers du Canada (22-26 septembre 2003).
- 4 Belgacem M.N., Gandini A, (2005), «*Surface modification of cellulose fibres* », Polímeros, juin 2005, vol.15, no.2, p.114-121.
- 5 Gellerstedt, F., Gatenholm, P., (1999), «*Surface Properties of Lignocellulosic Fibers Bearing Carboxylic Groups*», Cellulose, Vol.6, p. 103-121.
- 6 Östenson, M., Järund, H., Toriz, G., Gatenholm, P., (2006), «*Determination of Surface Functional Groups in Lignocellulosic Materials by Chemical Derivation and ESCA Analysis*», Cellulose, Vol. 13, p. 157-170.
- 7 Ackermann,C., Gottsching, L., Pakarinen, H., (2000), «*Papermaking Science and Technologie: Recycled Fiber and Deinking*», Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol. 7, Chap.10, Papermaking potential of recycled fiber, p. 368-374.
- 8 Nevell, T. P., Zeronian, S. H., (1985), «*Cellulose Chemistry and its Application*», ed. Wiley & Sons, New York, p. 552.

-
- 9 Varma, A. J., Kulkarni, M. P., (2002), «Oxidation of Cellulose Controlled Conditions», *Polym. Degradation Stab.*, 77 (1); 25-27.
 - 10 Isogai, A., (2001), «*Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd edition, revised and expanded*», édité par Hon and Shiraishi, New-York, USA, Chap.14, p.599-622.
 - 11 General Chemistry Online, En ligne : «
<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/consumer/faq/what-is-cellulose.shtml>», consulté le 23 mars 2008.
 - 12 Leroux, J. (2007), «*Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO*», Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers présenté à l'Université du Québec à Trois-Rivières, décembre 2007.
 - 13 Law, K., Daneault, C., Guimond, R., (2007), «*Enhancement of TMP long fibres*», *Journal of Pulp and Paper Science*, 33 (3): 138-142.
 - 14 Weijlard, J. J. AM. CHEM. SOC. 1945, 67, 1031-1032, 2- Mombarg, E. J. M.; Abbadi, A.; Van Bekkum, H. J. Carbohydr. Chem. 1996, 15, 513-522. 3-Grill, J. M., Ogle, J. W., Miller, S. A., (2006), «*An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and α - β -Unsaturated Carboxylic Acids*», *J. Org. Chem.*, Vol. 71, No 25, 9291-9296.
 - 15 Retulainen, E., Niskanen, K., Nilsen, N., (1998), «*Papermaking Science and Technology: Paper Physics*», édité par Niskanen, Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlande, Vol.16, Chap.2, Fibers and bonds, p.70-72
 - 16 Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., (1997), «*Carboxylic acid group and fibre bonding*», *Fundamentals of Papermaking Materials, Transactions of the Fundamental Research Symposium, 11th, Cambridge, UK, Vol. 2*, p.893-907.

-
- 17 Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., (1997), «*Acidic Group Topochemistry and Fibre-to-Fibre Specific Bond Strength*», J. Pulp Paper Sci., 23 (2); 59-61.
 - 18 Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise : Rapport chapitre 9», Décembre 2004, En ligne :«www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal/CF_intro.pdf» p.143-161, consulté le 15 novembre 2007.
 - 19 Greenpeace France, (2006), «FAQ papier recyclé» En ligne : «<http://www.greenpeace.org/france/campaigns/forets/eco-consommation-france/eco-conso-papier-recycle/faq-papier-recycle>», consulté le 3 novembre 2007.
 - 20 Banque de Développement du Canada, «Perspectives BDC- Économiser grâce à la production à valeur ajoutée», En ligne : «http://www.bdc.ca/fr/my_project/Projects/articles/production_planning_bdc_perspective.htm», consulté le 14 décembre 2007.
 - 21 Chaire de recherche industrielle sur les bois d'ingénierie structuraux et d'apparence (CIBISA), En ligne : <http://www.cibisa.ulaval.ca/>, page consultée le 21 mars 2008.
 - 22 Lewin, B. (1998), « Gènes IV », Introduction : Les cellules sont des assemblages macromoléculaires, DeBoeck Université, Paris, Bruxelles, p. 13-14.
 - 23 Baïlon, J.-P. et Dorlot, J.-M. (2000), « Des matériaux », chapitre 2 : cohésion et rigidité des matériaux, Presses internationales polytechniques, Montréal, p.49-63.
 - 24 Campaigne, E., (1965), «Elementary Organic Chemistry», Chapter 11, Hydrocarbons, carboxylic acids, p. 157-177.
 - 25 Corte, H.; Kalmes, O.J., (1962), «*In the Formation and Structure of Paper*», F. Bolam, ed., B.P.B.M.A., London, p.13-46.

-
- 26 Pagliaro, M., (1998), «*Autocatalytic Oxidation of Primary Hydroxyl Groups of Cellulose in Phosphoric Acid With Halogen Oxides*», Carbohydrates Res., Vol. 308, p.311-317.
- 27 Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T., (2000), «*Periodate Oxidation of Crystalline Cellulose*», Biomacromolecules, 1 (3); 488-492.
- 28 Vicini, S., Princi, E., Luciano, G., Franceschi, E., Pedemonte, E., Oldak, D., Kaczmarek, H., Sionkowska, A., (2004), «*Thermal Analysis and Characterization of Cellulose Oxidized with Sodium Metaperiodate*», Thermochimica Acta, Vol. 418, p.123-130.
- 29 Painter, T.J., (1977), «*Preparation and Periodate Oxidation of C-6-Oxycellulose :Conformational Interpretation of Hemiacetal Stability*», Carbohydrate Res., Vol. 55, p.95-103.
- 30 Princi, E., Vicini, S., Pedemonte, E., Proietti, N., Capitani, D., Serge, A.L., D'Orazio, L., Gentile, G., Polcaro, C., Martuscelli, E., (2004), «*Physical and Chemical Characterization of Cellulose Based Textiles Modified by Periodate Oxidation*», Macromolecules Symposium, Vol. 218, p.343-352.
- 31 Yackel, E.C., Kenyon, W.O., (1942), «*The Oxidation of Cellulose by Nitrogen Dioxide*», J. America Chemical Soc., Vol. 64, p.121-127.
- 32 De Nooy, A.E.J., Pagliaro, M., van Bekkum, H., Bsemer, A.C., (1997), «*Autocatalytic Oxidation of Primary Hydroxyl Functions in Glucans with Nitrogen Oxides*» Carbohydrate Res., Vol. 304, p.117-123.
- 33 De Nooy, A.E.J., Bsemer, A.C., van Bekkum, H., (1994), «*Highly Selective TEMPO Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Polysaccharides*», Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 113, p.165-166.

-
- 34 Perez, D.S., Montanari, S., Vignon, M.R., (2003), «*TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III*», *Biomacromolecules*, 4 (3); 1417-1425.
- 35 De Nooy, A.E.J., Bsemer, A.C., van Bekkum, H., (1995), «*Selective Oxidation of Primary Alcohols Mediated by Nitroxyl Radical in Aqueous Solution. Kinetics and Mechanism*», *Tetrahedron*, 51 (29); 8023-8032.
- 36 Kato, Y., Matsuo, R., Isogai, A., (2003), «*Oxidation Process of Water-Soluble Starch in TEMPO-Mediated System*», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 51, p.69-75.
- 37 Le Roux J., Daneault C. Chabot, B; (2005), «*Acidic Groups in TMP Oxidized Fibers by TEMPO to Improve Paper Strength Properties*», *Pulp Paper Can.*, 107 (4); 39-41.
- 38 Grill, J.M., Ogle, J.W., Miller, S.A., (2006), «*An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and α - β -Unsaturated Carboxylic Acids* », *J. Org. Chem.*, Vol.71, No 25, 9291-9296.
- 39 Majdi, S., Jabbari, A., Heli, H. (2007), «*A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode* », *J. Solid State Electrochem*, 11; 601-607.
- 40 Rethinam, A.J., Kennedy, C.J. (2004), «*Indirect electrooxidation of crotyl and cinnamyl alcohol using a Ni(OH)₂ electrode*», *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 371-374.
- 41 Vijayabarathi, T., Muzhumathi, S., Noel, M. (2007), «*The use of hydrated nickel-cobalt mixed oxide electrodes for oxidation of aliphatic and aromatic alcohols*», *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 297-301.
- 42 Kotz, J.C. Treichel, P, Weaver, G.C.(2006); «*Chemistry & chemical reactivity*», Thomson Brooks/Cole, p. 960.

-
- 43 Weijlard, J. (1945), J. Am. Chem. Soc, 67, 1031-1032.
- 44 Mombarg, E. J. M., Abbadi, A., van Rantwijk, F., van Bekkum, H (1996), J. Carbohydr. Chem, 15, 513-522.
- 45 «*Verfahren zur Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe*», German Patent 127388, issued December 24, 1901.
- 46 Chen, Y.-L., Chou, T.-C., (1996), «*Kinetics and Mechanism of Anodic Oxidation of n-Butanol by Nickel Peroxide* », Ind. Eng. Chem. Res, 35, 2172-2176.
- 47 Dence, C. W., Reeves, D. W., (1996), «Pulp Bleaching, Principles and Practice, Chapter IV9 : Hypochlorite and Hypochlorous Acid Bleaching», Tappi Press, Atlanta, p.397-410.
- 48 Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), «*Processus de fabrication de la pâte Kraft*», En ligne : «http://aida.ineris.fr/bref/brefpap/bref_pap/francais/bref_fr_Kraft.htm», consulté le 14 décembre 2007
- 49 Ressources naturelles Canada, Service canadien des forêts, (2006), «Annexe : Suivi trimestriel de l'industrie forestière», En ligne : «http://ctri.qc.ca/ref/SCF/QFIM_Annexe_2006_Q3FR.pdf», consulté le 10 décembre 2007.
- 50 Conseil de l'industrie forestière du Québec, Avril 2004, «Mémoire du conseil de l'industrie forestière du Québec et de l'association des recycleurs de papiers et carton», En ligne «http://cifq.qc.ca/imports/_uploaded/memoirePGMR-CMQ280404.pdf» consulté le 22 octobre 2007
- 51 Lévesque, M., (1999), «*Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons*», CCDMD, Montréal, Canada, Chap.1 p.7-9

-
- 52 Woodward, T. W., «*Recycled fibers types, processing history affect pulp behavior during papermaking*», Pulp & Paper, Aug 1996, En ligne: «http://findarticles.com/p/articles/mi_qa3636/is_199608/ai_n8745071», consulté de 29 octobre 2007.
- 53 Howard, R.C., (1990), «*The Effects of Recycling on Paper Quality*», J. Pulp Paper Sci., 16 (5); 143-148
- 54 «Pâtes et papiers : les profits vont continuer de chuter», Presse Canadienne, 29 novembre 2007, En ligne : «<http://www.lesaffaires.com/article/0/foret/2007-11-29/467980/pates-et-papier-les-profits-vont-continuer-de-chuter.fr.html>», consulté le 10 décembre 2007.
- 55 X.-S. Chai, Q.X. Hou, J.Y Zhu, S.-L. Chen, S.F. Wang, L. Lucia, (2003), «Determination of carboxyl groups in wood fibers by headspace gas chromatography», 12th ISWPC International Symposium on Wood and Pulping Chemistry : Madison, Wisconsin, June 9-12, 2003, proceedings. Volume III, Poster Presentations. Madison, WI : University of Wisconsin--Madison, Dept. of Forest Ecology and Management, 2003]: Pages 47-50, En ligne : «<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2003/chai03b.pdf>», consulté le 22 octobre 2007.
- 56 OpTest Equipment Inc. (2006) , «*Brochure HiRes Fiber Quality Analyser*», En ligne : «http://www.optest.com/brochures/Brochure_HiResFQA.pdf», consulté le 13 novembre 2007
- 57 Seth, R.S., Jantunen, J.T., Moss, C.S., (1989), «*The Effect of Grammage on Sheet Properties*», Appita J., 42 (1); 42-48.
- 58 Seth, R.S., (2005), «*Understanding Sheet Extensibility*», Pulp Paper Can., 106 (2); 33-40.

-
- 59 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), «*Préparation des formettes de pâte destinées aux essais optiques*», Normes PAPTAC, Méthode C.5.
- 60 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1991), «*Essais physiques des formettes de pâte*», Normes PAPTAC, Méthode D.12.
- 61 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1984), «*Détermination de la Résistance à la Rupture par Traction des Papiers et Cartons*», Normes PAPTAC, Méthode D.6H.
- 62 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), «*Détermination de la Résistance à l'éclatement du papier*», Normes PAPTAC, Méthode D.8.
- 63 Association Canadienne des producteurs de pâtes et papiers, (1993), «*Détermination de la Résistance au déchirement du Papier, du Carton et des formettes*», Normes PAPTAC, Méthode D.9.
- 64 Singh, R.P., (1979), «The Bleaching of Pulp, Third Edition, Revised», édité par Rudra P. Singh, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Inc., Atlanta, USA, Chap.2, p.15-28.
- 65 The specific Interest Group, (2002), «*Brightness of Pulp, Paper, and Paperboard (Directional Reflectance at 457nm)*», Tests Method TAPPI, T452 om-02.
- 66 Rodriguez, S. K., Wilson, K. L., Francis, R. C. (1996), «*Effect of Adsorbed Transition Metals on Hydrogen Peroxide Bleaching of Thermomechanical Pulp*» PAPTAC 82rd Annual Meeting 1996, B237-B246.

-
- 67 Waterhouse, J.F., (1992), «*Pulp and Paper Manufacture, Volume 9 : Mill Control & Control Systems : Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition*», Edité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, États-Unis, p.99-130.
- 68 Tasman, J.E., (1992), «*Pulp and Paper Manufacture, Volume 9 : Mill Control & Control Systems : Quality & Testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition*», Edité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, États-Unis, p.48-84.
- 69 Gurnagul, N., Page, D.H., Seth, R.S., (1990), «*Dry Sheet Properties of Canadian Hardwood Kraft Pulps*», J. Pulp Paper Sci., 16 (1); 36-40.
- 70 Spectrum chemicals and laboratory products, En ligne : «<http://www.spectrumchemical.com/retail/product.asp?catalog%5Fname=Chemicals&category%5Fname=&product%5Fid=5570552>», consulté le 12 décembre 2007.